

**POROUS MATERIAL OF ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE
POLYMER AND PRODUCTION OF THE SAME**

Patent Number: JP2000017102
Publication date: 2000-01-18
Inventor(s): INAGAKI SHINJI; KAN SHU; FUKUSHIMA YOSHIKI
Applicant(s): TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
Requested Patent: ☐ JP2000017102
Application Number: JP19980204346 19980703
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J9/28; B01J20/26; B01J35/10; C01B33/44; C08G77/50; C08G79/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a mesoporous material showing essentially no reduction in pore diameter or volume by introduction of an organic group.
SOLUTION: This porous material of organic/inorganic composite polymer has (a) a main polymer chain containing a metallic atom, (b) an organic group containing one or more carbon atoms, the carbon atom being bound to the metallic atom constituting the main chain at 2 or more points, and (c) pores of diameter in a range of $\pm 40\%$ around the maximum peak in the pore size distribution curve having a volume of at least 60% of the total pore volume.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17102

(P2000-17102A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 9/28	1 0 2	C 0 8 J 9/28	1 0 2 4 F 0 7 4
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	Z 4 G 0 6 6
35/10	3 0 1	35/10	3 0 1 H 4 G 0 6 9
C 0 1 B 33/44		C 0 1 B 33/44	4 G 0 7 3
C 0 8 G 77/50		C 0 8 G 77/50	4 J 0 3 0
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 38 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-204346

(22) 出願日 平成10年7月3日 (1998.7.3)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 稲垣 伸二

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 ▲かん▼ 土友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100064344

弁理士 岡田 英彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機／無機複合高分子多孔材料及び多孔材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機基の導入による細孔径や細孔容積の実質的な低下を生じないメソ多孔材料を提供すること。

【解決手段】 (a) 金属原子を含む高分子主鎖を有し、
(b) 1又は2以上の炭素原子を含む有機基が、当該炭素原子において前記主鎖を構成する金属原子に2点以上で結合しており、(c) 細孔分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる細孔を有する、有機／無機複合高分子多孔材料とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 金属原子を含む高分子主鎖を有し、
(b) 1又は2以上の炭素原子を含む有機基が、当該炭素原子において前記主鎖を構成する金属原子に2点以上で結合しており、(c) 細孔分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる細孔を有する、有機/無機複合高分子多孔材料。

【請求項2】2以上の金属原子と結合する有機基を有し、この有機基と結合する2以上の金属原子にはそれぞれ1以上のアルコキシル基あるいはハロゲン基を有する有機金属化合物を、界面活性剤の存在下で縮重合させる多孔材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有用物質の濃縮や有害物質の分離、あるいは選択的な触媒反応に利用可能な吸着・触媒材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ゼオライトの細孔よりも大きな1.5から30nmの細孔直径を有し、かつ細孔径が均一で規則的に配列している無機酸化物の多孔物質として、メソポーラスモレキュラーシーブ(以下、メソ多孔材料という。)がある。このメソ多孔材料は、構造的に、大きい分子も十分に取り込むことができる程度の細孔を有することと約1nmの非常に薄い細孔壁構造を有していることから、約1000m²/gの大きな比表面積と約1cc/gの大きな細孔容積を有するという特徴を備えている。このため、分子径が大き過ぎてゼオライトの細孔内には入ることができなかったような、機能性の有機化合物の反応触媒や吸着材、通常の大さの分子でも、細孔内をすみやかに拡散させることができる。したがって、かかるメソ多孔材料には、高速で反応させる必要のある高速触媒反応、あるいは多量の吸着質を吸着可能な大容量吸着材として用途が期待されている。

【0003】メソ多孔材料としては、層状のシリケート鉱物(カネマイト)をアルキルトリメチルアンモニウム水溶液中で加熱し、三次元のシリケート骨格を形成させた後、界面活性剤を除去することにより製造する、例えばFSM-16がある(T.Yanagisawa et al., Bull. Chem. Soc., Jpn., 63, 988(1990), S.Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 680(1993))。また、他のものとしては、ケイ酸ソーダ、シリカ、あるいはSiアルコキンドを界面活性剤の水溶液中で加熱し、界面活性剤の形成するミセルの周りあるいは隙間にシリケートを縮合させ骨格を形成させた後、界面活性剤を除去することにより製造する、例えばM41S(MCM-41, MCM-48)がある(C.T.Kresge et al., Nature, 359, 710(1992), J.S.Beck et al., J. Am. Chem. Soc., 114, 1083(1992))。当初、SiO₂、あるいはSiO₂-Al₂O₃

の組織のメソ多孔材料が合成されたが、その後種々の金属(Mn+, nは金属の電荷を示す。)をシリケート骨格内に含むメタロシリケート(SiO₂-MO₂/n)の組成のものが合成された。更に最近では、Siを含まないAl₂O₃、TiO₂、Nb₂O₅、SnO₂、ZrO₂等の遷移金属酸化物のメソ多孔材料が合成されるようになった。これらのメソ多孔材料は、それぞれの無機組成に応じた特異な触媒特性や吸着特性、あるいは電気・磁気・光特性を示すことが明らかにされている。

【0004】また、これらのメソ多孔材料の無機骨格の表面、すなわち、細孔の内表面に有機基を導入し、メソポーラス物質に選択的吸着能や特異な触媒機能を付与する試みも行われている。例えば、SiO₂組成のメソポーラス物質の表面シラノール基(Si-OH)にトリメトキシクロロシラン[Cl-Si-(OCH₃)₃]を反応させることにより、シリカ表面にトリメトキシシリル基が共有結合[Si-O-Si-(OCH₃)₃]し、疎水的な表面特性を示すシリカ系メソ多孔材料が合成されている。また、末端にチオール基(-SH)を有したメトキシメルカプトプロピルシラン[Si(OCH₃)₃-(CH₂)₃-SH]をやはり表面シラノール基に反応させることにより、細孔内表面にチオール基を有したメソ多孔材料が合成された。この物質は、重金属を非常に高い効率で吸着する特性を示す。

【0005】さらに、メソ多孔材料の表面処理とは別に、メソ多孔材料の合成段階で有機物を導入する試みが行われている。テトラエトキシシラン[Si(OC₂H₅)₄]とオルガノシラン[(C₂H₅)₃Si-R、ただし、Rは、フェニル基又は炭素数8のアルキル基である。]とを界面活性剤の存在下で縮重合することにより、細孔内表面に、フェニル基あるいは炭素数8のアルキル基が結合したメソ多孔材料が合成されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これら有機基を有するメソ多孔材料は、いずれも、無機物の基本骨格に対して側鎖として有機基が結合した構造、すなわち、無機物からなる基本骨格の表面に有機基がぶら下がった構造をしている。この結果、細孔壁は基本的には無機質の骨格から成るがその表面に有機物が突出して有機物の層が形成されたような構造となっている。かかる構造では、有機基の導入分だけ細孔壁が厚くなり、実質的な細孔径及び細孔容積はその分減少する場合がある。また、このような有機基は、高温下あるいは触媒反応や吸着操作の際に脱離し、表面の特殊な性質が失われたり、脱離物が処理物に混入する場合もある。したがって、従来とは異なる有機基の導入形態のメソ多孔材料、有機基の導入による細孔径や細孔容積の実質的な低下を生じないメソ多孔材料、有機基が安定して保持されるメソ多孔材料の提供が望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来のメソ多孔体への有機基への導入形態が、あくまで多孔体骨格の表面に有機基を存在させるものであったのに対し、有機基を多孔体の骨格内の一部に組み込み、基本骨格そのものを有機と無機のハイブリッドの組成にすることに着目し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、

(a) 金属原子を含む高分子主鎖を有し、(b) 1又は2以上の炭素原子を含む有機基が、当該炭素原子において前記主鎖を構成する金属原子に2点以上で結合しており、(c) 細孔分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる細孔を有する、有機/無機複合高分子多孔材料である。

【0008】これらの発明によれば、有機層を無機骨格表面に形成しなくても、細孔壁に有機的な性質が付与される。また、表層に有機層を付与するわけではないので、表層有機層による細孔径や細孔容積の低下が回避される。有機基が2点以上の結合で金属原子と結合して金属原子を含む主鎖中に埋め込まれているため、安定して保持される。さらに、細孔容積の分布が所定の範囲にあるので、モレキュラーシーブとしての機能が良好に発揮され、吸着・触媒材料となる。

【0009】本発明は、2以上の金属原子と結合する有機基を有し、この有機基と結合する2以上の金属原子にはそれぞれ1以上のアルコキシル基あるいはハロゲン基を有する有機金属化合物を、界面活性剤の存在下で縮重合させる多孔材料の製造方法を提供する。この製造方法によると、有機金属化合物には、有機基と金属原子との結合が含まれており、かつ、有機基が結合する各金属原子には、1以上のアルコキシル基あるいはハロゲン基を備えているため、この有機金属化合物を、界面活性剤を誘型として縮重合すると、縮重合体として、金属原子-有機基の結合を主鎖中に備える多孔材料が得られる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明の有機/無機複合高分子多孔材料は、金属原子を含む高分子主鎖を有している。また、この高分子主鎖には、1又は2以上の炭素原子を含む有機基が、当該炭素原子において前記主鎖を構成する金属原子に2点以上で結合している。すなわち、かかる高分子主鎖は、金属原子と炭素原子との結合を含んでいる。さらに、金属原子と炭素原子との結合の他に、金属原子同士の結合、炭素原子同士の結合、主鎖を構成する他の原子(酸素原子等)同士、酸素原子等の当該他の原子と金属原子あるいは炭素原子との結合が含まれる。また、かかる主鎖の形態は、特に限定されないで、直鎖状、網目状、分岐状等各種形態を採ることができる。

【0011】当該主鎖における、金属原子は、特に限定しないが、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、タン

タル、ニオブ、スズ、ハフニウム、マグネシウム、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、鉛、バナジウム等を挙げることができる。本発明においては、各種金属原子を1種でも、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0012】このような主鎖において、炭素原子は、1又は2以上の炭素原子を備えた有機基の形態で含まれる。この有機基中の1又は2以上の炭素原子が、前記主鎖を構成する金属原子に2点以上で結合される。すなわち、有機基は、少なくとも2点で、高分子主鎖中の金属原子と結合される。換言すれば、主鎖中における有機基は、少なくとも2以上の金属原子との結合部位を備える。かかる結合構造が、図1に模式的に表されている。なお、金属原子との結合部位は、有機基の末端でもよく、末端以外の他の部位であってもよい。有機基については、2以上の金属原子と結合している以外には、特に限定しない。アルキル鎖、アルケニル鎖、ビニル鎖、アルキニル鎖、シクロアルキル鎖、ベンゼン環、ベンゼン環を含む炭化水素等の各種炭化水素の他、各種水酸基、カルボキシル基、チオール基等の有機官能基と1又は2以上の炭素原子を備えた化合物に由来する有機等、各種使用することができる。有機基は、1種類でも、あるいは2種類以上を組み合わせて用いることができる。好ましくは、アルキル鎖由来の炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1~5の鎖状アルキル鎖由来の炭化水素基である。具体的には、メチレン基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)等のアルキル鎖を挙げることができる。また、好ましい有機基として、フェニレン基($-\text{C}_6\text{H}_4-$)を挙げることができる。

【0013】当該主鎖を構成する原子として、金属原子、炭素原子の他に、さらに、他の原子を含めることができる。当該他の原子については特に限定しないが、好ましくは、金属原子と金属原子との間に位置される酸素原子である。具体的には、 $\text{Si}-\text{O}$ や、 $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Ti}-\text{O}$ 、 $\text{Nb}-\text{O}$ 、 $\text{Sn}-\text{O}$ 、 $\text{Zr}-\text{O}$ 、等の結合を挙げることができる。なお、これらの結合は、ポリシロキサン、ポリアルコキサン等の各種遷移金属のポリメタロキサンに含まれる金属原子と酸素原子との結合に対応する。これらの結合は、1種でも、あるいは2種以上が組み合わせられていてもよい。また、窒素、イオウ、各種ハロゲン等の原子が含まれていてもよい。

【0014】なお、本多孔材料の主鎖構造について説明したが、かかる主鎖を構成する原子に結合する側鎖部分には、各種金属原子、有機官能基、無機官能基が付加されていてもよい。

【0015】本発明の多孔材料は、さらに、細孔分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる細孔を有する。細孔径分布曲線は、次のようにして求められる。細孔径分

布曲線とは、例えば細孔容積（V）を細孔直径（D）で微分した値（ dV/dD ）を細孔直径（D）に対してプロットした曲線を言う。その細孔分布曲線の dV/dD 値が最も大きくなる（最大ピークを示す）細孔直径を中心細孔直径という。細孔径分布曲線は、例えば窒素ガスの吸着量測定により得られる吸着等温線から種々の計算式で導かれる。吸着等温線の測定法を以下に例示する。この方法において最もよく用いられるガスは窒素である。

【0016】まず、吸着材である多孔材料を、液体窒素温度（ -196°C ）に冷却して、窒素ガスを導入し、その吸着量を定容量法あるいは重量法で求める。導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットすることにより吸着等温線を作成する。この吸着等温線から、Cranston-Inklay 法、Pollimore-Heal法、BJH 法等の計算式により、細孔径分布曲線を求める。

【0017】本発明の多孔体は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の $\pm 40\%$ の細孔範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる。このことは、次のように説明できる。例えば、細孔径分布曲線における最大のピークが3.00nmにある場合、中心細孔直径は3.00nmとなる。よって、細孔直径が1.80~4.20nmの範囲にある細孔の容積の総計が、全細孔容積（ガス吸着法で測定できる上限の50nm以下の細孔容積を備える細孔全体の容積）の60%以上を占めているということである。具体的には、細孔分布曲線における細孔直径1.80~4.20にある細孔の細孔容積の積分値が、曲線的全積分値の60%以上を占めているということである。

【0018】本発明の多孔材料は、中心細孔直径が、1~30nmであることが好ましい。中心細孔直径が、1~30nmの範囲にあると、良好な吸着・触媒特性が発揮される。また、本発明で用いる多孔材料は、そのX線回折パターンにおいて、1nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークを持つことが好ましい。X線回折ピークはそのピーク角度に相当するd値の周期構造が試料中にあることを意味する。上記X線回折パターンは、直径1~30nmの細孔が1nm以上の間隔で規則的に配列した構造を反映したものである。すなわち、かかる回折パターンを有するメソ多孔体は、その回折パターンの示す構造の規則性から、細孔径に均一性があるといえる。

【0019】本発明で用いる多孔材料の細孔の形状は、1次元的にトンネル状に延びたものや、3次元的に箱状あるいは球状の細孔が結合したもの等を挙げることができる。また、本発明の多孔材料の細孔構造としては、ヘキサゴナル（P6mm, P63/mmc）、キュービック（Ia3d, Pm3n）、ラメラ、不規則構造などがあるが、これらに限定されなくて、各種構造の多孔材料

を包含する。

【0020】本発明の多孔材料の形態としては、粉末、顆粒、支持膜、自立膜、透明膜、配向膜、球状、繊維状、基板上的バーニング、 μm サイズの明瞭な形態をもつ粒子などを挙げることができる。

【0021】このような多孔材料においては、有機基を細孔壁を構成する高分子主鎖中に有するため、有機基に特有の性質、あるいは有機と無機が複合化した性質が現れる。例えば、表面が疎水的になり有機物に対する吸着性が向上したり、有機基に特異的な選択性を示す吸着あるいは触媒特性が発現したりする。また、有機基が細孔壁内部にあることにより、細孔壁表面にある場合と異なり、細孔径や細孔容積が小さくなることはなく、設計通りの細孔径と十分に大きな細孔容積の確保ができる。更に、有機基が細孔壁内部に組み込まれているため、高温において有機基が脱離したり、あるいは触媒反応や吸着操作の際に脱離したりして、表面特性が失われたり、生成物中に有機基が混入したりする心配がない。すなわち、耐熱性が向上するとともに、触媒や吸着性能の安定性が向上される。

【0022】また、本発明の細孔材料では、細孔径分布曲線における最大のピークを示す細孔直径の $\pm 40\%$ の細孔範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる。このことは、多孔体の細孔が現実問題として十分に均一であることを意味している。そのため、本発明の多孔材料は、モレキュラーシーブとしての機能を発揮し、触媒反応の反応物や生成物に対する高い選択性を発明する。この作用は、例えば多成分系の選択的触媒反応を行う際にも極めて有効である。さらに、中心細孔直径が1~30nmの範囲にある場合には、分子径が大きい機能性有機化合物等も容易に細孔内に入ることができ、しかも細孔内での分子の拡散が速やかに行われるので、高速の触媒反応や吸着が可能となる。

【0023】本発明の多孔材料は、請求項2に記載の製造方法により得ることができる。本発明の製造方法は、2以上の金属原子と結合する有機基を有し、この有機基と結合する2以上の金属原子にはそれぞれ1以上のアルコキシ基あるいはハロゲン基を有する有機金属化合物を用いる。この有機金属化合物において、有機基は、1又は2以上の炭素原子を有し、当該炭素原子が、2以上の金属原子と結合している。

【0024】金属原子としては、特に限定しないが、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、スズ、ハフニウム、マグネシウム、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、鉛、バナジウム等を挙げることができる。本発明で用いる有機金属化合物としては、各種金属原子を1種でも、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。当該金属原子は、本発明の多孔材料の高分子主鎖に含まれる金属原子に対応される。

【0025】この有機金属化合物における有機基は、1又は2以上の炭素原子を有し、当該炭素原子において金属原子との結合部位を2以上備えている。有機基中の1つの炭素原子において、金属原子との結合部位を2以上備える場合もあり、異なる2以上の炭素原子において、それぞれ金属原子との結合部位を備える場合もある。有機基については、2以上の金属原子と結合している以外には、特に限定しない。アルキル鎖、アルケニル鎖、ビニル鎖、アルキニル鎖、シクロアルキル鎖、ベンゼン環、ベンゼン環を含む炭化水素等の各種炭化水素の他、各種、水酸基、カルボキシル基、チオール基等の有機官能基と1又は2以上の炭素原子を備えた化合物に由来する有機基等、各種使用することができる。具体的には、メチレン基(—CH₂—CH₂—)等のアルキル鎖やフェニレン基(—C₆H₄—)がある。当該有機基は、本発明の多孔材料中に含まれる有機基に対応される。

【0026】さらに、本有機金属化合物には、有機基が結合する各金属原子に、1以上のアルコキシル基あるいはハロゲン基を備える。アルコキシル基を構成する炭化水素基は、鎖式、環式、あるいは脂環式の炭化水素基である。好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素数1～5の鎖状アルキル基である。また、ハロゲン基としては、各種ハロゲン原子、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等を用いることができる。アルコキシル基あるいはハロゲン基は、有機基が結合する各金属原子に、1以上備えていればよく、それ以上のアルコキシル基あるいはハロゲン基を備えていてもよい。このような有機金属化合物としては、例えば(CH₃)₃Si—O—CH₂—CH₂—Si(OCH₃)₃がある。—CH₂—CH₂—の部分に—C₆H₄—の様な他の有機基で置き換えた(CH₃)₃Si—O—C₆H₄—Si(OCH₃)₃も使用することができる。また、SiをAl、Ti、Zr、Ta、Nb、Sn、Hf等の他の金属に置き換えた化合物も使用することができる。なお、アルコキシル基及びハロゲン基は、縮重合反応における加水分解基である。

【0027】なお、有機金属化合物には、金属原子、有機基の他に、さらに、他の原子や有機あるいは無機官能基を含めることができる。当該他の原子や官能基については特に限定しない。窒素、イオウ、各種ハロゲン等の原子があるいはこれらの原子を含む官能基が含まれていてもよい。

【0028】有機金属化合物として、上述の各種有機基及び各種金属原子を、様々に組み合わせたものを得ることができる。また、有機金属化合物は、1種類でも、あるいは2種類以上を組み合わせることもできる。

【0029】本発明の製造方法は、この有機金属化合物を、界面活性剤の存在下で縮重合させることを特徴とする。界面活性剤としては、特に限定しないで、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性の各種の界面活性剤等を用

いることができる。具体的には、アルキルトリメチルアンモニウム[C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃]、アルキルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、ベンジルアンモニウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物あるいは水酸化物等の他、脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤等が用いられる。具体的には、アルキルトリメチルアンモニウムを挙げることができる。好ましくは、アルキル鎖の炭素数が8～18のアルキルトリメチルアンモニウムを用いる。界面活性剤としては、これらのうち1種類でも、あるいは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0030】上記した有機化合物と界面活性剤とを溶媒中で混合し、酸またはアルカリ触媒を加えることにより、縮重合反応を行う。反応温度は、0℃から100℃の範囲が好ましいが、温度が低い方が生成物の構造の規則性が高くなる傾向がある。縮重合反応の後、熟成を行い縮合反応を十分に行った後に生成した沈殿あるいはゲルを濾過し、必要であれば洗浄を行った後に乾燥することにより固形生成物が得られる。熟成として、水に分散状態で50～100℃の温度で加熱すると、骨格の縮合反応が促進され、より安定で耐熱性にすぐれた多孔体骨格が形成される。この固形生成物は、多孔材料の基本骨格を既に有しているが、細孔の位置には界面活性剤分子が充填された状態になっている。この界面活性剤を除去することにより多孔材料が得られる。

【0031】界面活性剤の除去方法としては、固形生成物を溶媒中に分散させ、界面活性剤を抽出する方法がある。例えば、陽イオン性の界面活性剤を使用した場合は、少量の塩酸を添加したエタノール中に固形生成物を分散させ、50～70℃で加熱しながら攪拌を行う。すると、陽イオン性界面活性剤がプロトン(H⁺)でイオン交換され抽出される。陰イオン性の界面活性剤あれば、陰イオンを添加した溶媒中で界面活性剤が抽出される。また、非イオン性の界面活性剤の場合は、溶媒だけで抽出される場合がある。また、塩酸を添加した水あるいは水を溶媒に用いることにより、界面活性剤の抽出が可能な場合がある。

【0032】本発明の多孔材料の細孔径は、用いる界面活性剤の分子長を変化させることにより、あるいは界面活性剤に加え疎水的な化合物、例えばトリメチルベンゼンやトリプロピルベンゼンなどを添加することにより制御することができる。

【0033】この製造方法によれば、金属原子を含む高分子主鎖を有し、前記有機基が、有機基中の炭素原子において前記主鎖を構成する金属原子に2点以上で結合している、有機/無機複合高分子材料が得られる。また、用いる界面活性剤や諸条件を選択することにより、細孔分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる細孔を有す

る、有機／無機複合高分子多孔材料が得られる。

【0034】

【発明の効果】本発明の多孔材料及び多孔材料の製造方法によると、従来とは異なる有機基の導入形態のメソ多孔材料、有機基の導入による細孔径や細孔容積の実質的な低下を生じないメソ多孔材料、有機基が安定して保持されるメソ多孔材料が提供される。

【0035】

【実施例】以下、本発明の具体的に実施した実施例について説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

（実施例1）アルコキシル基を有する有機化合物の合成
アルコキシル基を有する有機化合物の1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタン〔 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕（以下、BEMeと略す）の合成法を説明する。本実施例において、すべての操作は窒素ガス下で行った。1000 mLの三口フラスコに200 g NaOCH₃・HOCH₃溶液（約28%濃度）と102 gの無水CH₃OHを入れ、氷-水の冷却下で攪拌しながら1, 2-ビス（トリクロロシリル）エタンを50 g滴下した。常圧蒸留で溶剤のメタノールを除去してから、減圧蒸留によって初生成物を得た。さらに、初生成物を減圧蒸留で純化して目的生成物を得た。生成物の構造はガスクロマトグラフィーマススペクトル（GC-MS）と¹H, ¹³C, ²⁹Si NMRにより同定した（図2～5）。GC-MSによると、最終生成物中のBEMeの含有量は95%以上で、収率は84 mol%であった。

【0036】（実施例2）メソポーラス物質の合成

（1）

界面活性剤の存在下でNaOHを触媒としてMEMeを加水分解と縮重合させた。100 mLのビーカーに1.152 g（3.6 mmol）のn-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド〔C₁₆H₃₃N(CH₃)₂Cl〕と30 gのイオン交換水と1.5 gの6NNaOH水溶液（7.5 mmolのNaOHを含有）を入れた。室温で激しく攪拌しながら、BEMeを2.03 g（7.5 mmol）加え、3時間攪拌した。室温で14時間静置後に、12.5時間攪拌し、さらに14時間静置後に6.9時間攪拌し、濾過した。沈殿は300 mLのイオン交換水で2回洗い、風乾後に、1.90 gの固*

試料	反応条件
3	6NNaOH, 5g
4	6NNaOH, 1.5g
5	6NNaOH, 0.1g
6	4NH ₂ SO ₄ , 41g
7	オリゴマー経由
8	同上

さらに、オリゴマーを経た合成方法として、以下の操作を行った。2.03 gのBEMeに、10 gの6NNa

* 形生成物を得た。界面活性剤の除去は、1.0 gの固形生成物を、150 mL無水エタノールと3.8 g濃塩酸の混合物に加え、50℃で6時間攪拌し、濾過することにより行った。回収した沈殿は同じ条件でもう1回HCl-EtOHで処理を繰り返した。150 mL無水エタノールで2回洗い、風乾することにより多孔材料を得た。

【0037】（実施例3）生成物の構造解析

図6に実施例2で得た多孔材料前駆体（試料1）及び界面活性剤を除去した後の多孔材料（試料2）の低角域のXRDパターンを示す。多孔材料（試料2）については、 $d = 4.05 \text{ nm}$ の強いピークとその高角側に弱ショルダーピークが見られた。この回折パターンから、本多孔材料は、キュービックの細孔配列構造を示していると推察された。図7（a）には、試料2の窒素吸着等温線、図7（b）には、ranston-Inklay法で求めた細孔径分布曲線を示す。中心細孔直径は3 nmであり、中心細孔直径の $\pm 40\%$ の細孔径範囲に全細孔容積の85%が含まれていた。窒素吸着等温線から求めたBET比表面積は $1547 \text{ m}^2/\text{g}$ で、細孔容積は 1.3 cc/g と大きな値を示した。さらに、本多孔材料（試料2）の細孔壁内の構造を固体NMRで調べた。図8（a）に示すように、¹³C NMRは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ と加水分解しなかった残留 $-\text{SiOCH}_3$ に帰属される共鳴ピークがそれぞれ $\delta = 6$ と 60 ppm 付近に観察された。 $\delta = 18 \text{ ppm}$ のピークはおそらく残存したエタノールの炭素に帰因すると考える。図8（b）に示す²⁹Si NMRによると、多孔材料のケイ素は主にT2とT3種（図9参照）に帰属され、¹³C NMRの結果と対応していた。これら、NMRの結果は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ がシリケート骨格内に組み込まれていることを示している。

【0038】（実施例4）反応溶液のpH

反応溶液のpHは縮重合反応の速度及び生成物の構造の規則性に大きく影響を与えた。実施例2で示した縮重合反応系における1.5 gの6NNaOHの添加を、表1に示した幾つかの他の条件に代えて、反応溶液のpHを制御した（試料3～6）。また、界面活性剤としては、表1に示した様にヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド（炭素数16）に代えてドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（炭素数12）を検討した。

【表1】

界面活性剤の種類
炭素数12
同上
同上
同上
同上
炭素数16

OH水溶液を添加し、1.75時間室温で攪拌した。そこに、2.44 gのドデシルトリメチルアンモニウムブ

ロマイドを溶解させた4Nの H_2SO_4 水溶液40.98gを添加し、30分攪拌した後、47時間静置した。生成した沈殿を300mLのイオン交換水で2回洗浄し、風乾した(試料7)。また、界面活性剤として、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドを、試料7の調製で用いたドデシルトリメチルアンモニウムブロマイドのモル数に対応する量を使用する以外は、試料7と同様に操作して試料8を得た。このように、本実施例に記載した添加溶液の種類、界面活性剤の種類及び反応条件を採用する以外は、実施例2に示した縮重合反応系と同様にして、BEMeから合成した固形生成物(界面活性剤除去前)のXRDパターンを図10に示す。

【0039】NaOHの添加量が多すぎる場合(試料3; 6N NaOH=5g)、縮重合速度は遅く、約50時間の反応時間までに沈殿は現れなかった。NaOHの添加量が少ない場合(試料5; 6N NaOH=0.1g)は反応速度は速いが、生成物の構造の規則性が低かった。その中間の添加量(試料4; 6N NaOH=1.5g)で、比較的構造の規則性の高い生成物が得られた。一方、 H_2SO_4 を添加した系(試料6)では縮重合の反応速度は速いが、生成物には明瞭なXRDピークが見られず、構造の規則性が低いことがわかった。なお、それより少量の H_2SO_4 を触媒とした系(試料として示さず)では、反応速度が遅く、一ヵ月以内に沈殿は生成しなかった。オリゴマーを経た系(試料7、8)では、全体的に規則性の高い生成物は得られなかったが、炭素数12のテンプレートを用いた場合(試料7)*

試料	反応条件	比表面積(m^2/g)
11	70°C, 30.7h	965
12	70°C, 4.5h	1194
13	室温	1547

図12の結果から、反応温度が高い方が回折ピークが低角度にシフトし、ピークがブロードになった。これは反応時の界面活性剤分子の熱運動のため界面活性剤のミセルが膨張したためと考える。また、図13に示すように、界面活性剤を除いた試料の細孔分布曲線では、反応温度の上昇に従って細孔分布がブロードになった。各試料の比表面積(表2に示す)は室温合成物(試料13)が約1550 m^2/g で、70°Cでは、約1000 m^2/g であった。また、70°Cにおいては、反応時間が長い方が比表面積が低かった。 ^{29}Si NMR(図14)においては、生成物のT3ピークは、反応温度が高い方(試料11、12)が強いことから、70°Cで合成した物の方が重合度が高く、安定性が高いことがわかった。一方、オリゴマーを経由して合成した試料についても ^{29}Si NMRで評価した。すなわち、2.03gのBEMeに3gの6N NaOH水溶液と7gの水を加え、2時間室温で攪拌した。そこに、40gの水を加え、70°Cでヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドを加え、70°Cで3時間攪拌した。その後、4Nの H_2S

*において、比較的規則性の良好な生成物が得られた。

【0040】反応溶液のpHは生成物の細孔壁内の構造にも影響を与えた。図11に、試料7から実施例2に従って界面活性剤を除去した多孔材料(試料9)と、2.03g(7.5mmol)のBEMeに対して、1.8mmolのドデシルトリメチルアンモニウムブロマイドを用いる他は、実施例2に示す縮重合反応系と同様に操作して、界面活性剤を除去して得た多孔材料(試料10)の ^{13}C NMRと ^{29}Si NMRを示す。 ^{29}Si NMRにおいては、NaOH溶液中で合成した生成物(試料9)のT2とT3のピークは分離していたが、オリゴマーを経た合成した生成物(試料8)のT3ピークは肩ピークとなった。アルカリ条件の方が重合の程度が高いことがわかった。 ^{13}C NMRスペクトル(図11(a))においては、両者の違いは見られなかった。

【0041】(実施例5) 反応温度

実施例2における縮重合系における攪拌時の温度(室温)及び時間(合計22.4時間)に代えて、表2に示す条件を採用して合成した生成物(界面活性剤の除去前)(試料11、12)、及び実施例2と同様に室温で約22.4時間反応させて得た生成物(界面活性剤除去前)(試料13)のXRDパターンを図12に示し、 ^{29}Si NMRを図14に示し、これら試料から実施例2に従って界面活性剤を除去した多孔材料の細孔分布曲線を図13に示す。

【表2】

O₂を加えて溶液のpHを8.6に調整し、70°Cで3.5時間攪拌した後、14時間室温で静置し、さらに、70°Cで7時間攪拌した。その後、300mLの水で2回洗浄後、風乾して、試料14(攪拌時の温度70°C、攪拌時間総計13.5時間)を得た。界面活性剤の添加時の温度及びその後の攪拌時の温度を46°Cにする以外は、試料14と同じ条件で操作して、試料15を得た。これらの試料14、15についての ^{29}Si NMRを図15に示す。図15においても、生成物のT3ピークは反応温度が高い方が強く、70°Cで合成した生成物の方が重合度が高く安定性が高いことがわかった。

【0042】(実施例6) 界面活性剤のアルキル鎖長とBEMe/界面活性剤比

界面活性剤のアルキル鎖長は反応速度、生成物の細孔直径及び構造の規則性に影響した。界面活性剤として、実施例2と同様のヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド(炭素数16)を用いた系(試料16)、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイドを用いた系(炭素数12)(試料17)、及び界面活性剤を使用しない

系（試料18）で、他の条件は実施例2に示す縮重合反応系と同様に操作して（同じ反応モル比、反応条件等を用いて）、生成物（界面活性剤除去前）を得た。これらの試料についてのXRDパターンを図16に示し、実施例2に従って界面活性剤を除去した各試料についての細孔径分布曲線を図17に示す。

【0043】沈殿物が現れる時間は、試料16<試料17であった。界面活性剤無しの場合（試料18）には沈殿は生成しなかった。なお、炭素数8のオクチルトリメチルアンモニウムクロライドを用いた系でも、実施例2の縮重合反応を行っても沈殿物は得られなかった。図16に示す結果では、界面活性剤無しで調製した試料18は明瞭な回折ピークを示さなかった。試料17よりは試料16の方が回折ピークはシャープであった。図17に示す細孔径分布曲線からは、試料16の方が約3nm

*で、試料17が約2nmであった。比表面積は試料16>17>18の順であった。窒素吸着法による本解析では、1.5nm以下の細孔径を評価できないが、試料18については、1.5nm以下のマイクロ孔が存在すると考える。

【0044】さらに、本実施例では、BEMe/界面活性剤（BEMe/S）のモル比と生成物の構造との関係の評価した。表3に示す範囲でBEMe/S（ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドあるいはドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド）のモル比を変化させて、それ以外は、実施例2の縮重合反応系に従って合成した生成物（界面活性剤除去前）（試料19～27）のXRDパターンを図18及び図19に示す。

【表3】

試料	BEMe/S [モル比] (界面活性剤における炭素数)
19	—
20	75/9 (C16)
21	75/18 (C16)
22	75/36 (C16)
23	75/72 (C16)
24	75/9 (C12)
25	75/18 (C12)
26	75/36 (C12)
27	75/72 (C12)

界面活性剤（S）が多い場合、生成物のXRDピークはブロードになり低角度側へシフトする傾向があった。炭素数16の界面活性剤を用いた場合、BEMe/S比が75/9～75/18の場合（試料20、21）に比較的規則性の良いものが得られた。一方、炭素数12の界面活性剤を用いた場合（試料24～27）は界面活性剤の量の増加に従ってXRDピークは少し強くなる傾向があった。

【0045】（実施例7）Si原料の種類
Si原料として、BEMe、1,2-ビス（トリクロロシリル）エタン（BEC1）、あるいはSi（OCH₃）₄を用いる以外は、実施例2に示す縮重合系と同様の条件（反応モル比及びその他の反応条件）で縮重合を行って得た生成物（界面活性剤除去前）（試料28～30）のXRDパターンを図20に示す。また、Si原料として、BEMe、BEC1、SiCl₄、BEC1:SiCl₄（重量比1:1）を用いる以外は、実施例4に示すオリゴマーを経由する縮重合系と同様の条件（反応モル比及びその他の反応条件）で縮重合を行って得た生成物（界面活性剤除去前）（試料31～35）のXRDパターンを図21に示す。

【0046】Si（OCH₃）₄を用いた場合（試料30）は規則性の高い生成物が生成し易いことが分かった。一方、BEC1（試料29）を用いた場合は、規則性の低い生成物しか得られなかった。一方、オリゴマー

を経由した場合においては、生成物の構造の規則性が高い原料はSiCl₄（試料33、34）>BEMe（試料31）>BEC1（試料32）の順となった（図21）。SiCl₄を原料とした生成物の構造の規則性は特に優れていた（図21）。以上の実験結果から、Si原料の親水性が高い程、生成物の構造規則性が高まる相関性があると考えられる。疎水性グループである—CH₂、C₆H₅—を含有するBEMeとBEC1は界面活性剤と規則的なミセルを生成しにくいと、生成物の構造規則性がSiCl₄、またはSi（OCH₃）₄を用いた場合より悪かったと考える。

【0047】（実施例8）界面活性剤の除去（1）
実施例2に従って合成した1.0gの多孔材料前駆体（界面活性剤除去前の生成物を意味する。）を、500mLのHCl-EtOH溶液（36g濃塩酸/1LEtOH溶液）に加え、70℃で10時間攪拌し、室温で14時間静置し、また70℃で10時間攪拌した。その後、室温まで冷却してから濾過した。沈殿は150mLの無水エタノールで洗い、風乾することにより多孔材料を得た。本実施例による界面活性剤の抽出前後の試料（抽出前：試料36、抽出後：試料37）のXRDパターンを図22に示す。また、²⁹Si-NMRスペクトルを図23に示す。実施例2に示した50℃で界面活性剤を抽出した物質と構造を比較すると、本実施例（70℃、高濃度のHCl-EtOH）で界面活性剤を除去し

た場合は、XRDピークは弱くなり、 d 値は1.4くらい小さくなった。70℃の除去条件では生成物の構造変化が大きかったことがわかった。なお、界面活性剤の除去により ^{29}Si NMRのT2/T3のピーク比が下がったことから、 HCl-EtOH 処理により残留 Si-OCH_3 (or Si-OH) 素の再縮重合が起こったことが示唆される(図23)。70℃で処理した試料の ^{13}C NMRには界面活性剤の炭素の共鳴ピークがなかったことから、界面活性剤はほぼ完全に除去されたことがわかった。

【0048】(実施例9)界面活性剤の除去(2)
実施例6に示したBEMe/S(C16)比が75/18で生成した多孔材料前駆体(試料21)1gを153.8gの希塩酸(3.8g濃塩酸を150gのイオン交換水と混合したもの)に加え、50℃で6時間攪拌し、濾過した。回収した沈殿をもう一度同じ条件で $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 溶液で処理し、その後、350mLのイオン交換水で3回洗浄した後風乾し、多孔材料(試料38)を得た。この多孔材料につき、元素分析、 ^{13}C -NMR、X線回折、熱重量分析を行った。NMRスペクトルを図24に、XRDパターンを図25に、熱重量分析結果を図26に示す。この材料の元素分析の結果は、C:13.1%, H:4.5%, N:0%, SiO_2 :75.6%となり、窒素(N)成分がまったく検出されないことから、界面活性剤が完全に除去されたことがわかった。また、この多孔材料の ^{13}C -NMR(図24)スペクトルには $d=6$ と 60 ppm にピークが観察されたが、 $d=18\text{ ppm}$ にはピークが観察されなかった。このことから、エタノール中で界面活性剤抽出した場合に見られた $d=18\text{ ppm}$ のピーク(実施例2)は、溶媒のエタノールが表面シラノールと反応して生成した Si-C , H に帰属される。XRDパターン(図25)から、規則的な構造が保持されていることが確認された。熱重量分析(図26)では、441℃において急激な重量減少が見られたが、これは多孔材料の細孔壁内に組み込まれた有機基の熱分解あるいは燃焼によるものであり、本材料が高い耐熱性を有していることを示す。

【0049】(実施例10)メソポーラス物質の合成(2)

100mLビーカーに0.432g(1.35mmol)の n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドと、30gのイオン交換水と1.5gの6N NaOH水溶液(7.5mmolのNaOHを含有する)を入れた。室温で激しく攪拌しながら、BEMeを2.03g(7.5mmol)に加え、3時間攪拌した。室温で14時間静置後に、12.5時間攪拌、また14時間静置後に6.9時間攪拌し、濾過した。沈殿は300mLのイオン交換水で2回洗い、風乾後に、1.90gの多孔材料前駆体を得た。

【0050】この多孔材料前駆体からの界面活性剤の除

去は次の2方法により行った。

(1) 1.0gの前駆体を150mL無水エタノールと3.8g濃塩酸の混合物に加え、50℃で6時間攪拌し、濾過した。回収した沈殿は同じ条件でもう一回 HCl-EtOH で処理を繰り返した。150mL無水エタノールで2回洗い、風乾することにより、多孔材料(試料39)を得た。

(2) 1.0gの前駆体を50mLの HCl-EtOH 溶液(36%濃塩酸/1L溶液)に加え、70℃で10時間攪拌し、室温で14時間静置し、さらに70℃で10時間攪拌した。その後、室温まで冷却してから濾過した。沈殿は150mLの無水エタノールで3回洗い、風乾することにより多孔材料(試料40)を得た。

【0051】これらの材料の走査型電子顕微鏡写真(SEM)、透過型電子顕微鏡写真(TEM)及び電子線回折写真、XRDパターン、窒素吸着等温線及びBJH法により求めた細孔径分布曲線、 ^{13}C NMR、 ^{29}Si NMR及び熱重量分析の結果を、それぞれ、図27~37に示す。図27(a)及び(b)に示す試料39の走査型電子顕微鏡写真から、本試料が粒径がサブミクロンから数十ミクロンの球形をしていることがわかる。図28及び図29、図30及び図31は、それぞれ、試料39についてのTEM写真であるが、結晶の観察面が異なっている。また、それぞれの観察面において測定した電子線回折写真から、本試料の細孔構造は、キュービック(Pm3n)であると推察された。

【0052】XRDパターンから、試料39、40は、構造の規則性の高いキュービック構造であることが確認された。試料39の窒素吸着等温線及び細孔径分布曲線から、中心細孔直径が2.8nmで、中心細孔直径の $\pm 40\%$ の細孔径範囲に全細孔容積の88%が含まれることが分かり、細孔径分布が均一であることが確認された。また、本多孔材料(試料38)の元素分析の結果は、C:14.5%, H:4.4%, N:0%, SiO_2 :76.6%となり、界面活性剤が完全に除去されているとともに、C/Siのモル比が1となり、炭素が理論値通り細孔壁内部に取り込まれていることを示す。このことは、熱重量分析の結果からも確認された。

【0053】(実施例11)メソポーラス物質の合成(3)

100mLのビーカーに0.432gの n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドと、30gのイオン交換水と1.5gの6N NaOH水溶液(7.5mmolのNaOHを含有する)を入れた。混合液を0℃に冷却した状態で激しく攪拌しながら、BEMeを2.03g(7.5mmol)に加え、8時間攪拌した。生成物を濾過し、風乾した。0.86gの固形生成物(試料41)を得た。この多孔材料前駆体のX線回折パターンを図38に示す。パターン上、2度付近に3本の重なったピークが観察され、更に3~5度に幾つかのピークが

見られることから、構造の規則性の高いキュービック構造をしていると考えられた。

【0054】(実施例12) メソポーラス物質の合成(4)

100 mLのビーカーに0.313 g (0.9 mmol) の n -オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド $[C_{18}H_{39}N(CH_3)_3 Cl]$ と、30 gのイオン交換水と1.5 gの6 N NaOH水溶液(7.5 mmolのNaOHを含有する。)を入れた。室温で激しく攪拌しながら、BEMeを2.03 g (7.5 mmol) を加え、3時間攪拌した。室温で14時間静置後に、12.5時間攪拌し、さらに14時間静置後に6.9時間攪拌し、濾過した。沈殿は300 mLのイオン交換水で2回洗い、風乾後に、0.705 gの固形生成物(試料42)を得た。この多孔材料前駆体のX線回折パターンを図39に示す。このパターン上、2度付近に3本の重なったピークが観察され、更に3~5度に幾つかのピークが見られることから、構造の規則性の高いキュービック構造をしていると考えられた。

【0055】(実施例13) 有機/無機の組成比の変化
300 mLビーカーに2.304 gの n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドと、120 gのイオン交換水と6.0 gの6 N NaOH水溶液(7.5 mmolのNaOHを含有する。)を入れた。室温で激しく攪拌しながら、BEMeとテトラメチルオルトシリケート[TMOS: $Si(OCH_3)_4$]の混合物を添加した。ここで、TMOSとBEMeのモル数の和が30 mmolになる様にして、TMOS/BEMe比を0/100, 20/80, 50/50, 80/20, 90/10, 95/5, 100/0と変化させた。混合液を3時間攪拌した。室温で14時間静置後に、12.5時間攪拌、さらに14時間静置後に6.9時間攪拌し、濾過した。沈殿は300 mLのイオン交換水で2回洗った後に、さらに50℃の水500 mLで4回洗浄した。得られた7種類の多孔材料前駆体(試料43~49)のXRDパターンを図40及び41に示す。

【0056】TMOS/BEMe比が50/50以下の場合(0/100, 20/80, 50/50; 試料43, 44, 45)は、多孔材料前駆体はキュービック構造を示すのに対し、TMOS/BEMe比が80/20, 90/10, 95/5, 100/0の場合(試料46, 47, 48, 49)はヘキサゴナル構造を示した。

【0057】(実施例14) 熱水処理による安定性の向上

実施例13のTMOS/BEMe=80/20の条件で合成した多孔材料前駆体(試料46)1 gをヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド0.576 gを水30 gに溶解させた水溶液中に分散させ、1 N塩酸水溶液を加えることにより分散液のpHを8~8.5に調整し室温で20時間攪拌した。その後、分散液を70℃で

7時間加熱しながら攪拌した。固形分を濾過して風乾した(試料50)。界面活性剤の除去は、1.0 gの固形生成物を150 mL無水エタノールと3.8 g濃塩酸の混合物に加え、50℃で6時間攪拌し、濾過することにより行った。回収した沈殿は同じ条件でもう1回HCl-EtOHで処理を繰り返した。150 mL無水エタノールで2回洗い、風乾することにより多孔材料を得た(試料51)。更に、この多孔材料を550℃で6h空气中で焼成した(試料52)。

【0058】熱水処理試料(試料50)、界面活性剤を抽出した試料(試料51)、その後焼成した試料(試料52)のXRDパターンを図42に示す。図40の試料45のXRDパターンと比較すると、熱水処理により、XRDピークはシャープになり構造の規則性が向上したことを示す。熱水処理後の試料50は、界面活性剤を抽出した後もヘキサゴナルの構造の規則性が保持されており、構造が安定であることを示す。更に、焼成後もXRDピークが残っており、構造の安定性、耐熱性が高いことを示す。試料50と試料51の窒素吸着等温線および細孔径分布曲線を図43、44及図45、46に示す。これらの結果からは、界面活性剤抽出試料(試料51)およびその焼成試料(試料52)とも中心細孔直径の±40%の細孔径範囲に全細孔容積の約64%が含まれており、均一なメソ細孔が形成されていることが分かった。

【0059】(実施例15) 界面活性剤/H₂O比の変化

300 mLのビーカーに、1.5 gの n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド(界面活性剤:S)と、7.5, 15, 30, 35, 40, 45 gの各イオン交換水を混合し、そこに6 N NaOH水溶液をH₂O/6 N NaOH=12.5 (g/g)になるようにそれぞれ加えた。室温で激しく攪拌しながら、各ビーカーに、BEMeをS/BEMe=1.5/1.425 (g/g)になるように添加した。室温で3日間、その後100℃で17時間熱成を行い、そのまま風乾した。得られた6種類の多孔材料前駆体(試料53~58)のXRDパターンを図47及び48に示す。S/H₂O比が1.5/7.5(試料53)の場合、明瞭なピークが見られなかったが、S/H₂O=1.5/15(試料54)の場合には、層状または不規則構造と思われるブロードなピークが、S/H₂O=1.5/30(試料55)の場合には、キュービック構造と思われるピークが、そしてS/H₂O=1.5/35(試料56), 1.5/40(試料57), 1.5/45(試料58)の場合には、ヘキサゴナル構造のパターンが観察された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多孔材料の細孔壁を構成する高分子鎖の構造を示す模式図である。

【図2】実施例1で合成したBEMeのGCスペクトルを示す図である。

【図3】実施例のGCスペクトルの各ピークのMSスペクトルを示す図である。

【図4】実施例のGCスペクトルのピーク3及び標準物質のMSスペクトルを示す図である。

【図5】実施例1で合成したBEMeのNMRスペクトルを示す図であり、図5(a)は、 ^{13}C NMRスペクトル、図5(b)は、 ^{29}Si スペクトル、図5(c)は、 ^1H NMRスペクトルを示す図である。

【図6】実施例2で得た多孔材料前駆体(試料1)及び多孔材料(試料2)のXRDパターンを示す図である。

【図7】図7(a)は試料2の窒素吸着等温線を示す図であり、図7(b)は試料2の細孔分布曲線を示す図である。

【図8】図8(a)は試料2の ^{13}C NMRスペクトルを示す図であり、図8(b)は試料2の ^{29}Si NMRスペクトルを示す図である。

【図9】図9(a)は ^{29}Si NMRのT2種のケイ素、図9(b)はT3種のケイ素を示す図である。

【図10】実施例4で合成した試料4~8のXRDパターンを示す図である。

【図11】図11(a)は実施例4で合成した試料9、10の ^{13}C NMRスペクトルを示す図であり、図11(b)は試料9、10の ^{29}Si NMRを示す図である。

【図12】実施例5で得た試料11~13のXRDパターンを示す図である。

【図13】実施例5で得た試料11~13から界面活性剤を除去した後の細孔径分布曲線を示す図である。

【図14】実施例5で得た試料11~13の ^{29}Si NMRスペクトルを示す図である。

【図15】実施例5で得た試料14、15の ^{29}Si NMRスペクトルを示す図である。

【図16】実施例6で得た試料16~18のXRDパターンを示す図である。

【図17】実施例6で得た試料16~18から界面活性剤を除去した後の細孔径分布曲線を示す図である。

【図18】実施例6で得た試料19~23のXRDパターンを示す図である。

【図19】実施例6で得た試料19、24~27のXRDパターンを示す図である。

【図20】実施例7で得た試料28~30のXRDパターンを示す図である。

【図21】実施例7で得た試料31~35のXRDパターンを示す図である。

【図22】実施例8で得た試料36、37のXRDパターンを示す図である。

【図23】実施例8で得た試料36、37の ^{29}Si NMR

Rスペクトルを示す図である。

【図24】実施例9で得た試料38の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

【図25】実施例9で得た試料38のXRDパターンと試料21のXRDパターンとを示す図である。

【図26】実施例9で得た試料38の熱重量分析結果を示す図である。

【図27】実施例10で得た試料39の走査型電子顕微鏡写真を示す図であり、(a)は、拡大倍率1000倍であり、(b)は、拡大倍率5000倍である。

【図28】実施例10で得た試料39の透過型電子顕微鏡写真(倍率40万)を示す図である。

【図29】図28に対応する断面の試料39の電子線回折写真を示す図である。

【図30】実施例10で得た試料39の透過型電子顕微鏡写真(倍率40万)を示す図である。

【図31】図30に対応する断面の試料39の電子線回折写真を示す図である。

【図32】実施例10で得た多孔材料前駆体、試料39、40のXRDパターンを示す図である。

【図33】実施例10で得た試料39の窒素吸着等温線を示す図である。

【図34】試料39の細孔径分布曲線を示す図である。

【図35】実施例10で得た試料39の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

【図36】実施例10で得た多孔材料前駆体、試料39、試料40のXRDパターンを示す図である。

【図37】実施例10で得た試料39の熱重量分析結果を示す図である。

【図38】実施例11で得た試料41のXRDパターンを示す図である。

【図39】実施例12で得た試料42のXRDパターンを示す図である。

【図40】実施例13で得た試料43~45のXRDパターンを示す図である。

【図41】実施例13で得た試料46~49のXRDパターンを示す図である。

【図42】実施例14で得た試料50~52のXRDパターンを示す図である。

【図43】試料51の窒素吸着等温線を示す図である。

【図44】試料51の細孔径分布曲線を示す図である。

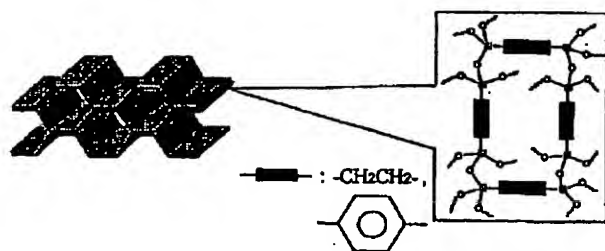
【図45】試料52の窒素吸着等温線を示す図である。

【図46】試料52の細孔径分布曲線を示す図である。

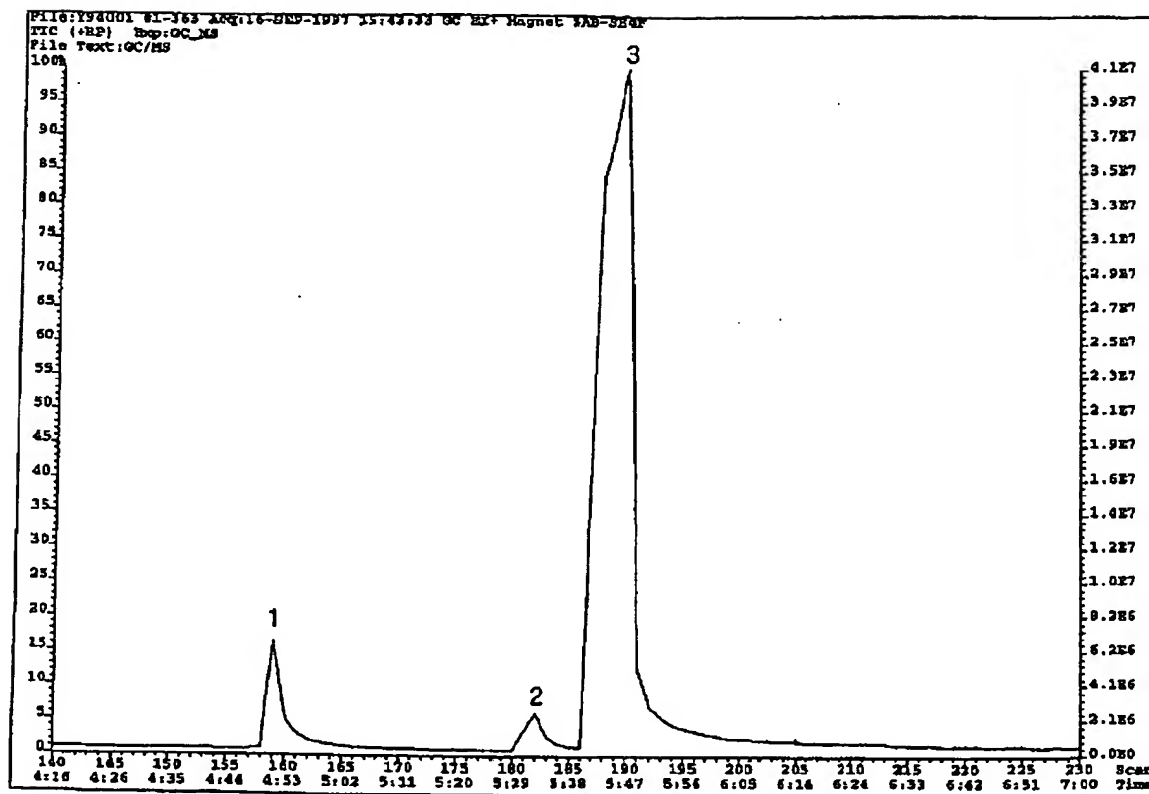
【図47】実施例15で得た試料53~55のXRDパターンを示す図である。

【図48】実施例15で得た試料56~58のXRDパターンを示す図である。

【図1】



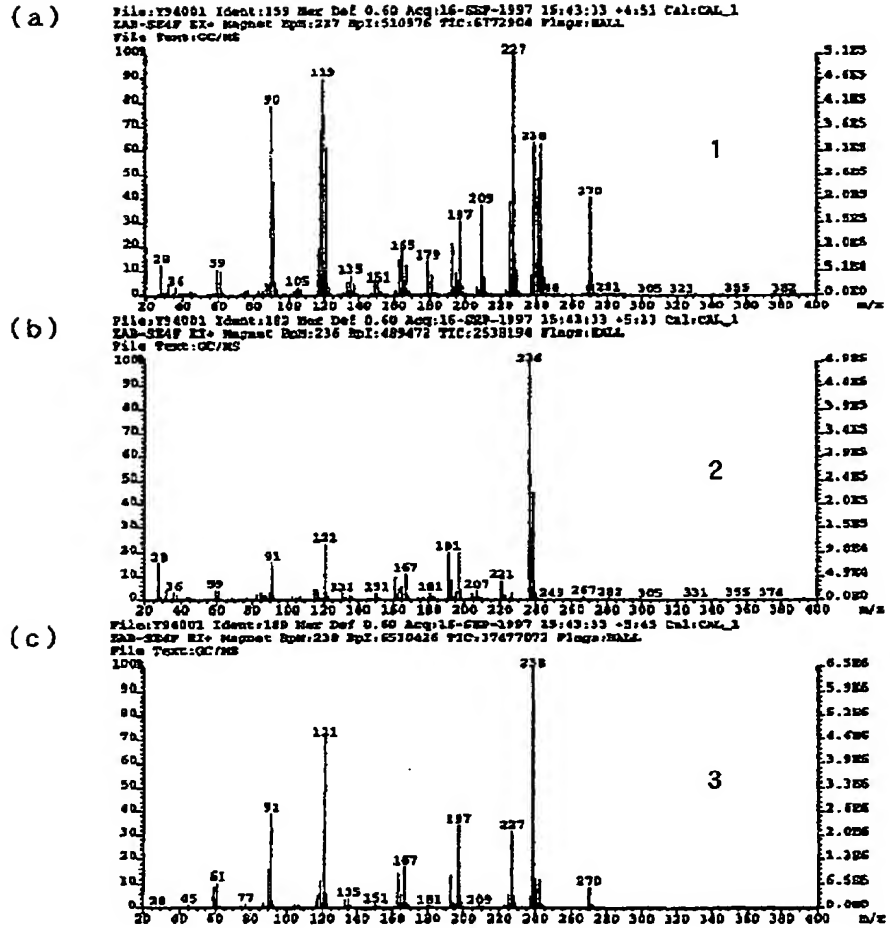
【図2】



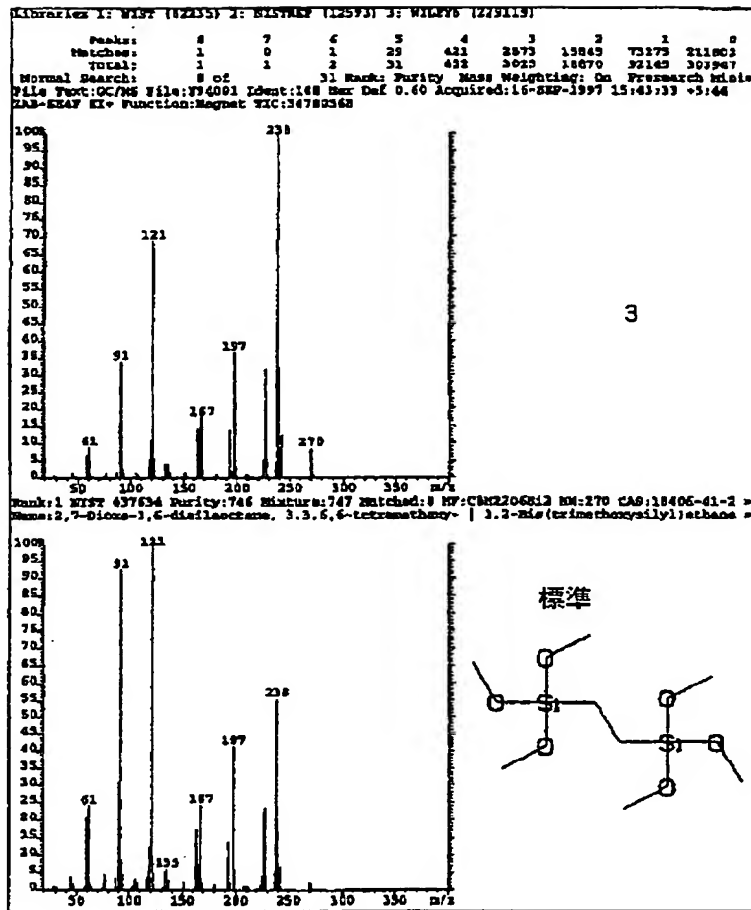
【図9】



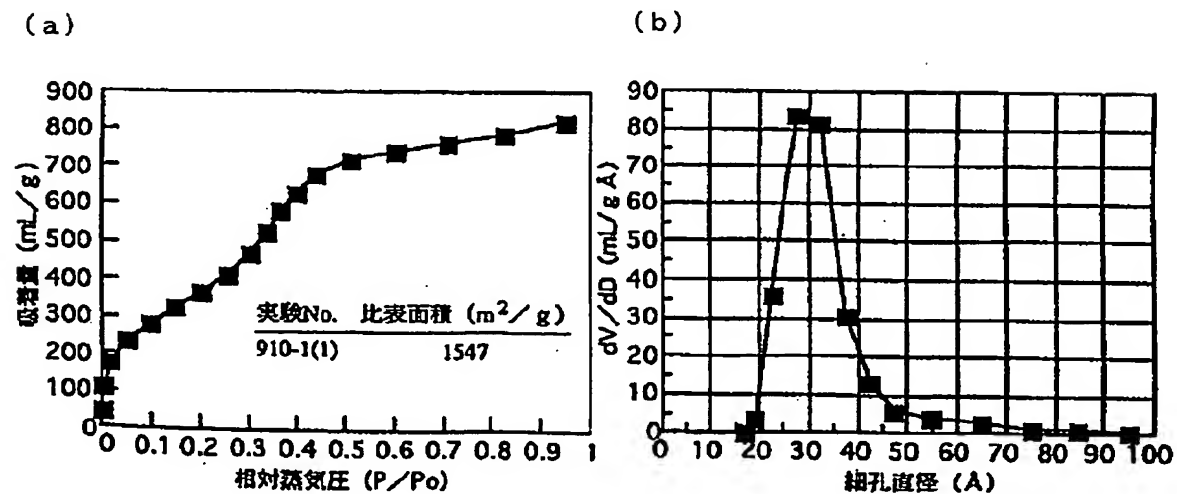
【図3】



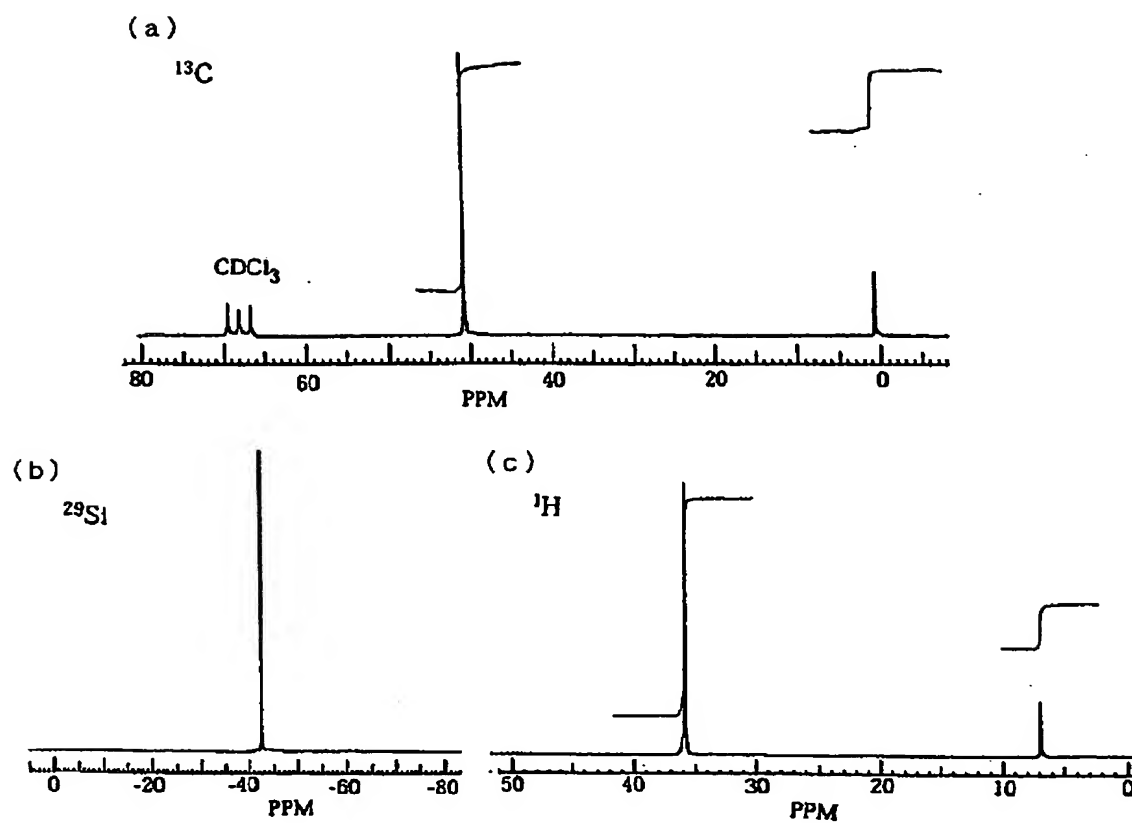
【図4】



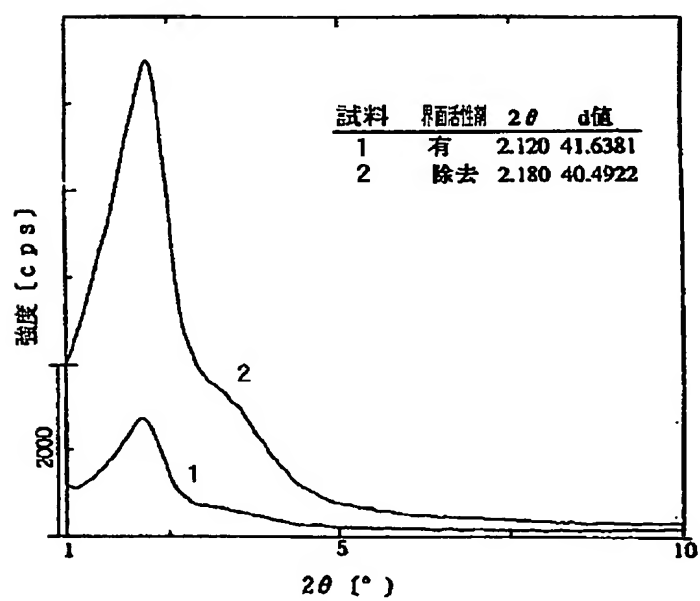
【図7】



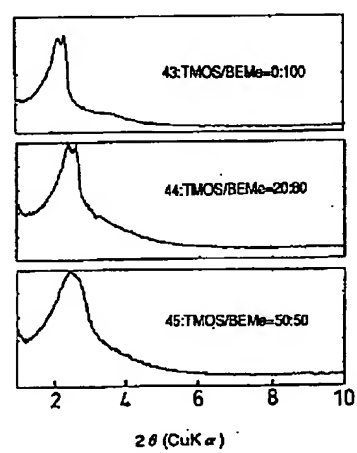
【図5】



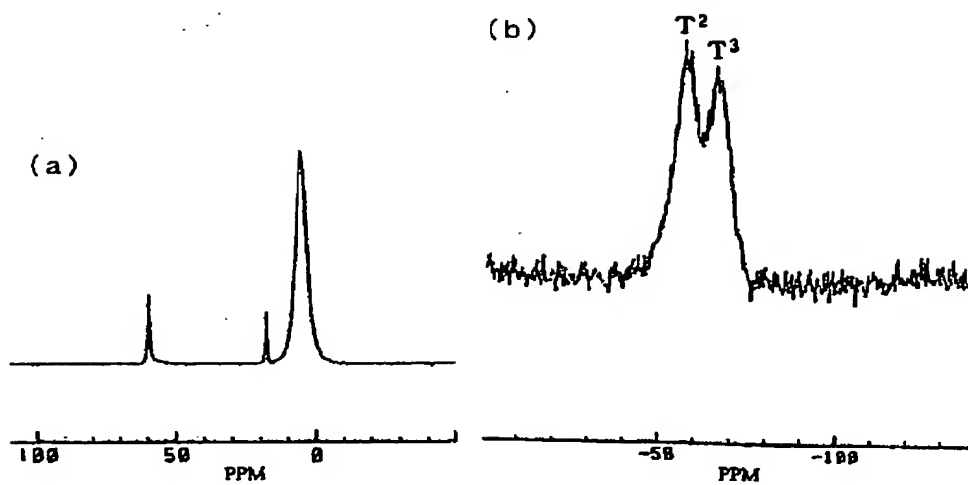
【図6】



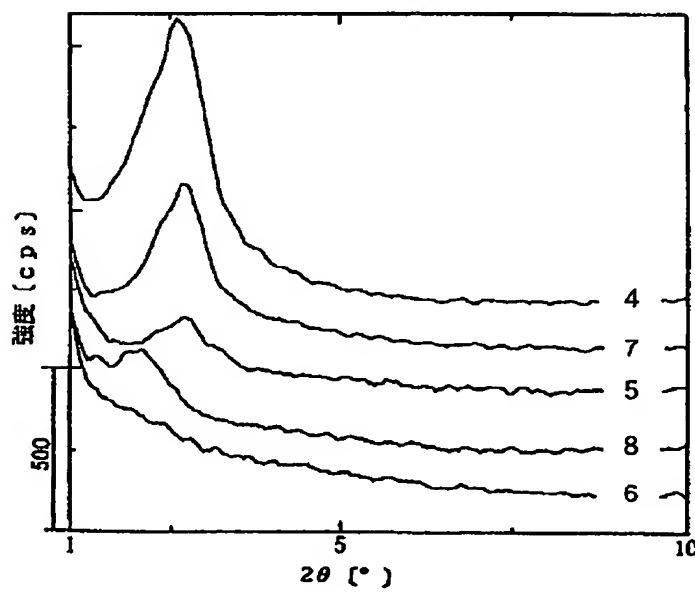
【図40】



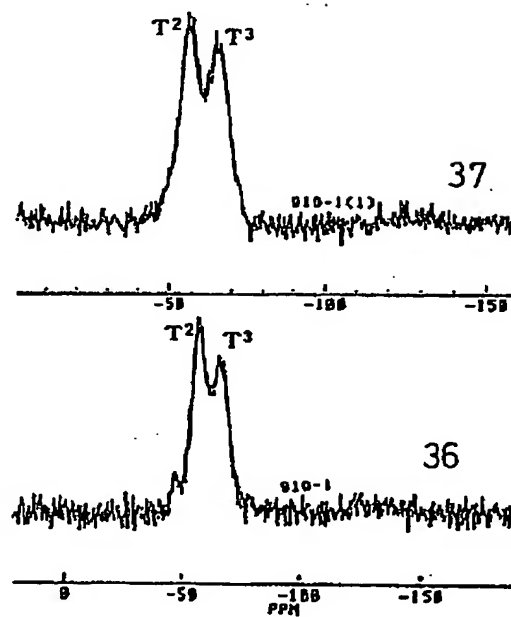
【図8】



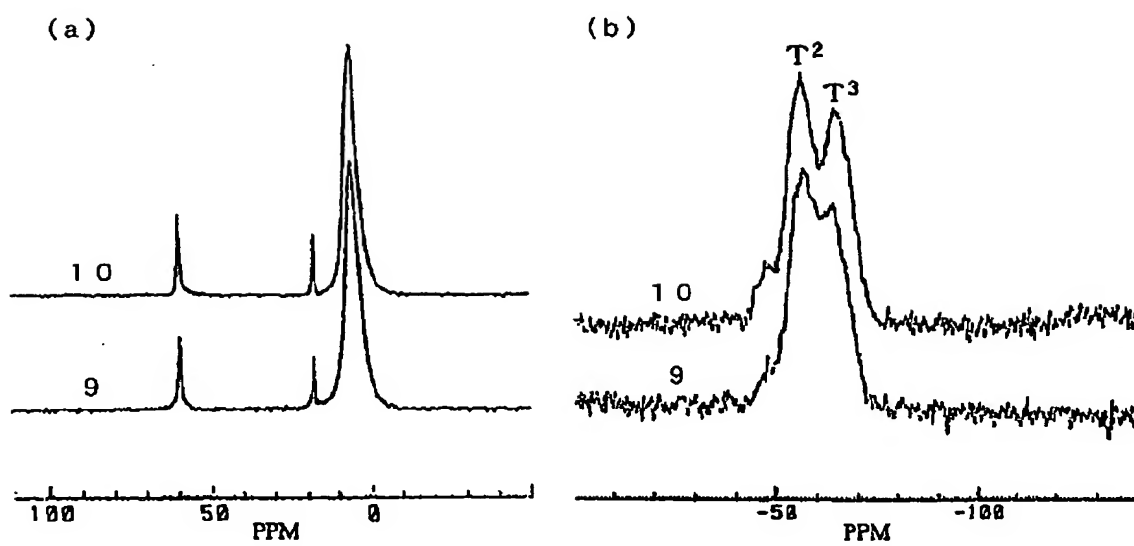
【図10】



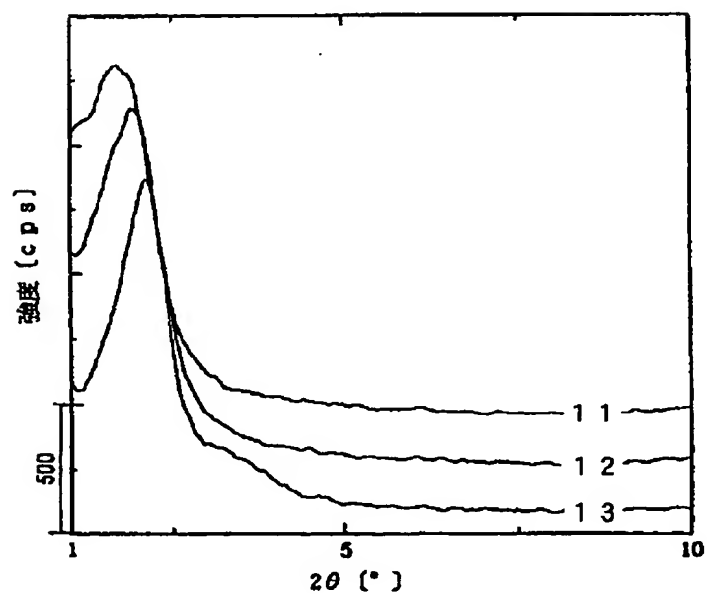
【図23】



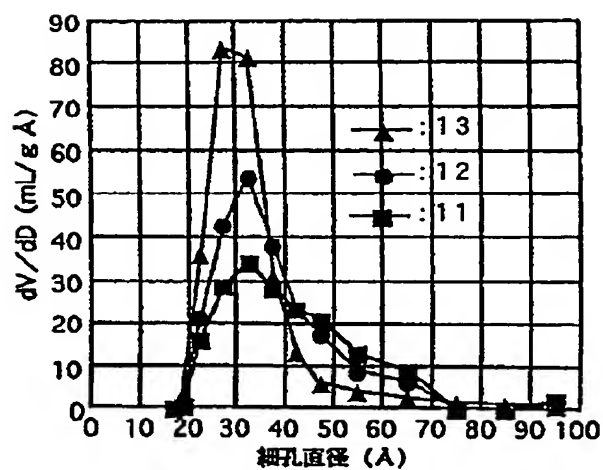
【図11】



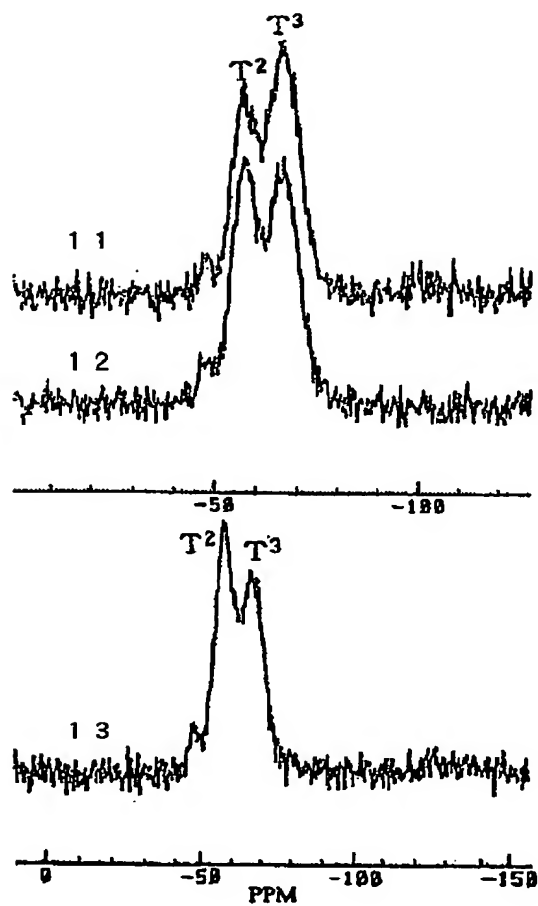
【図12】



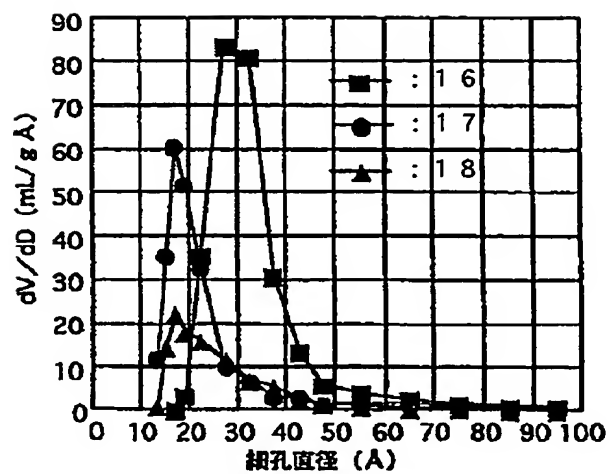
【図13】



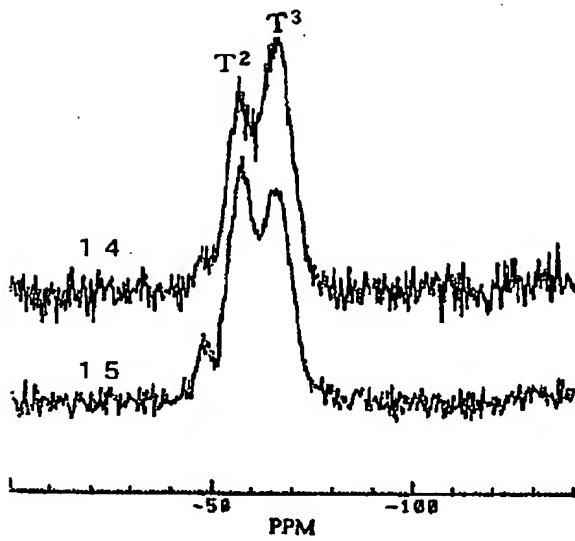
【図14】



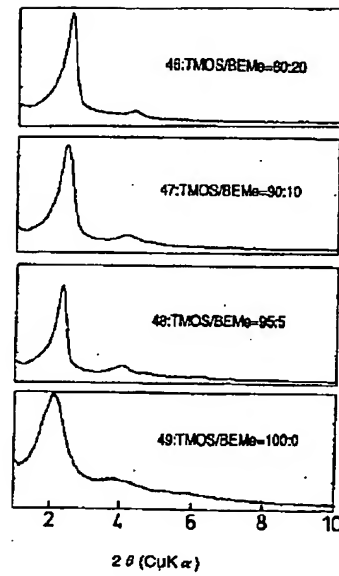
【図17】



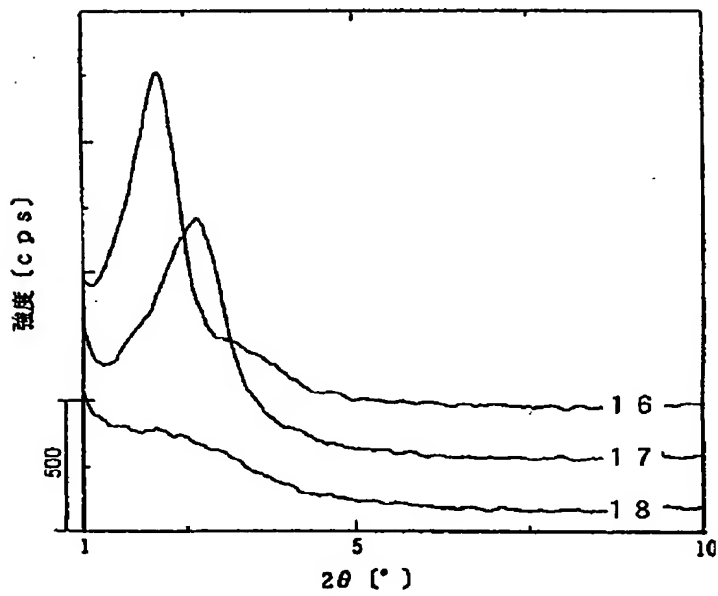
【図15】



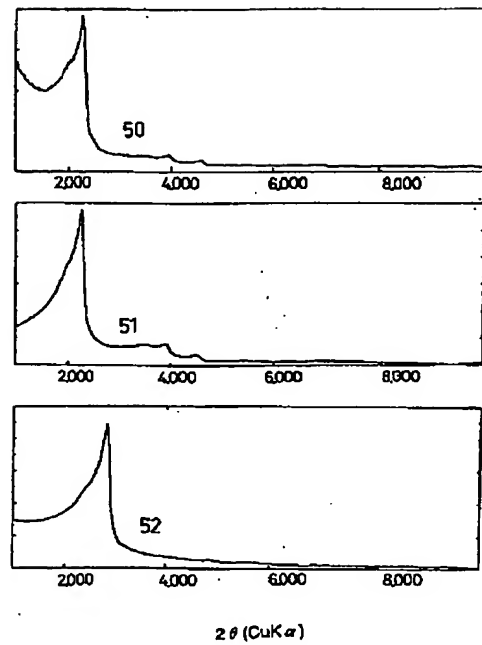
【図41】



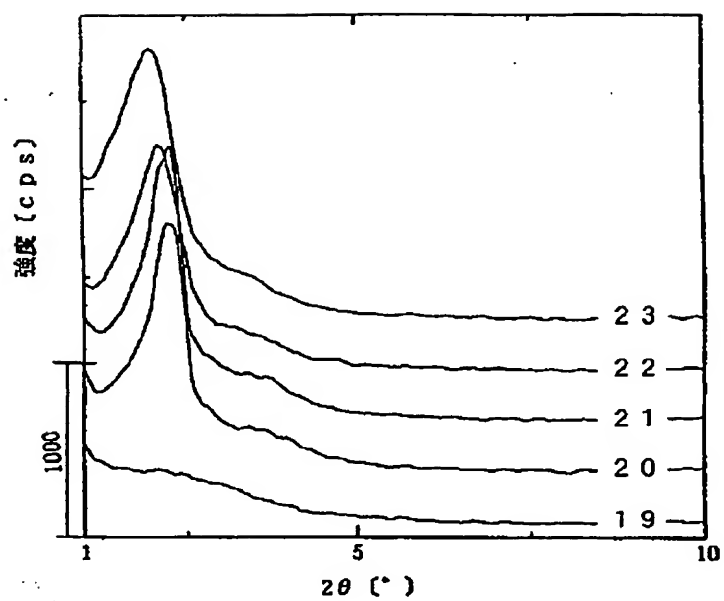
【図16】



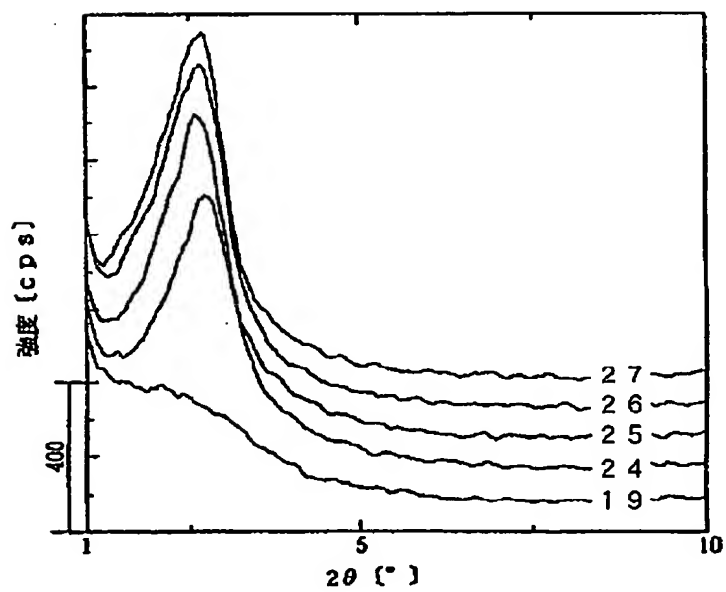
【図42】



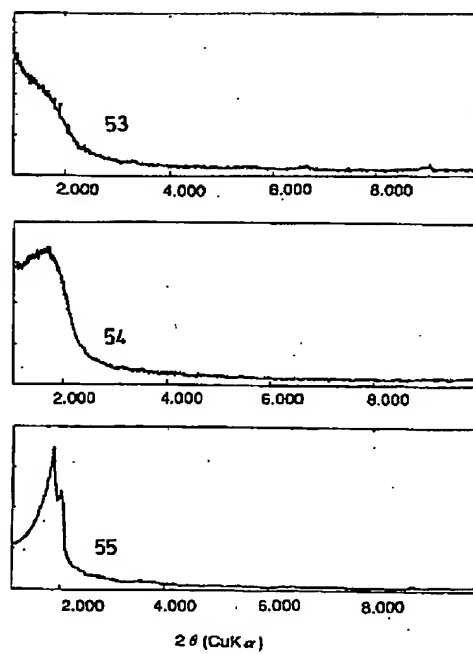
【図18】



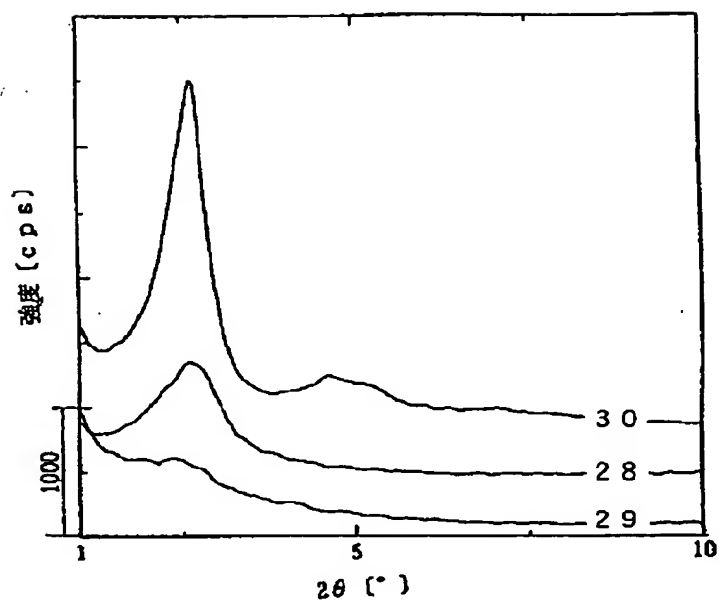
【図19】



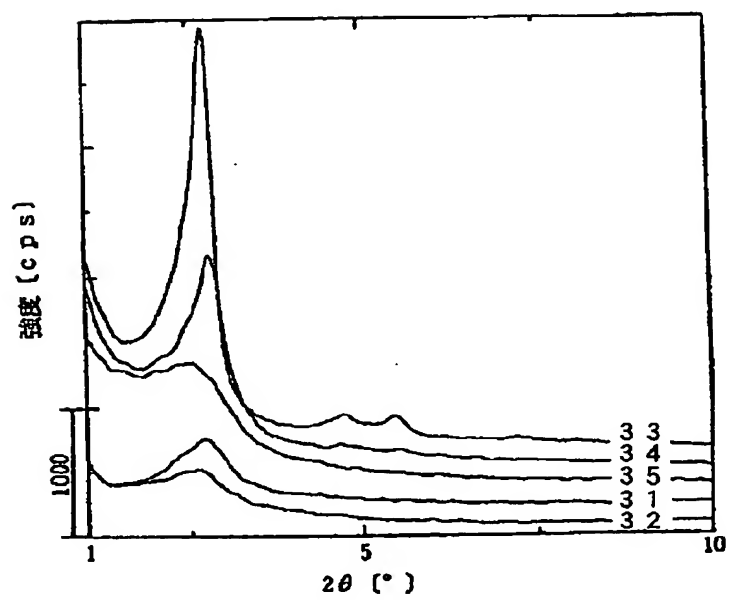
【図47】



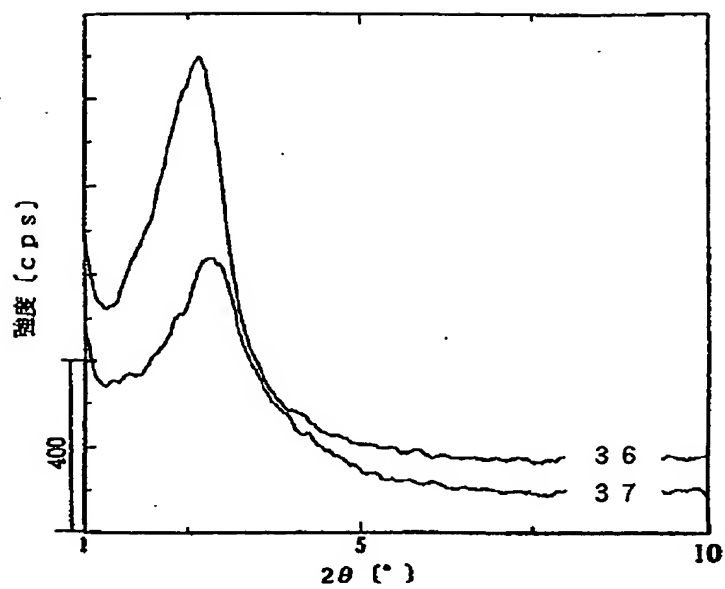
【図20】



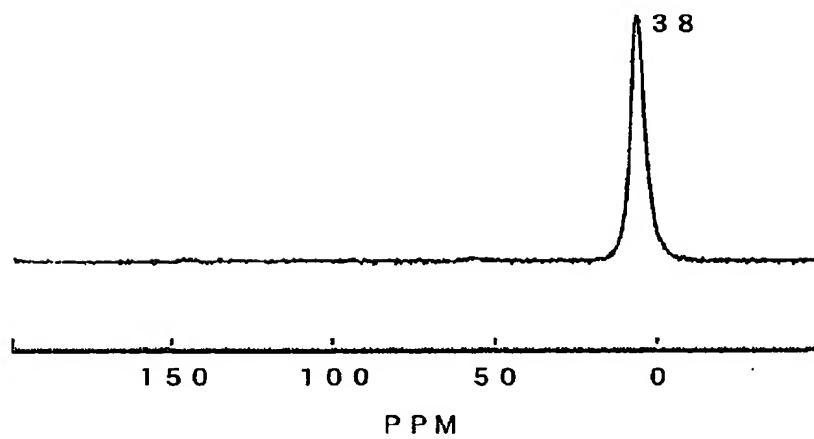
【図21】



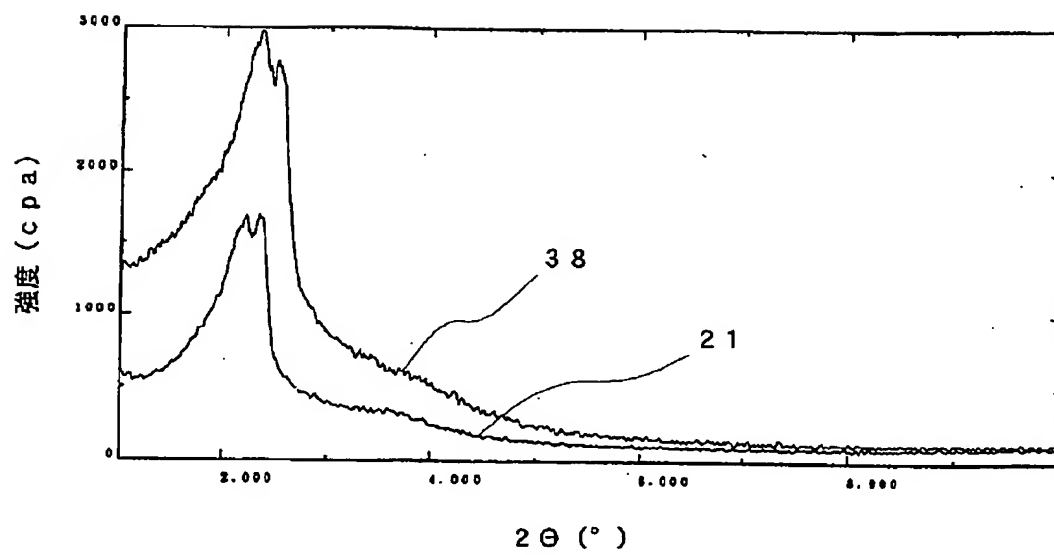
【図22】



【図24】

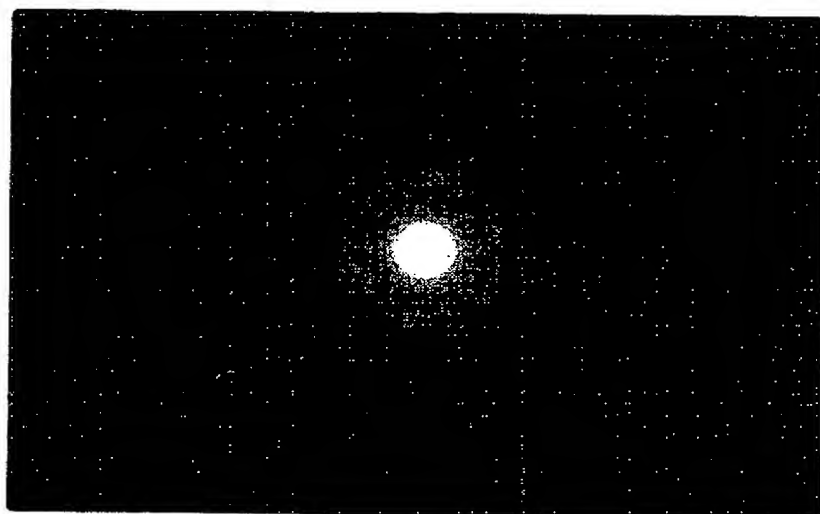


【図25】

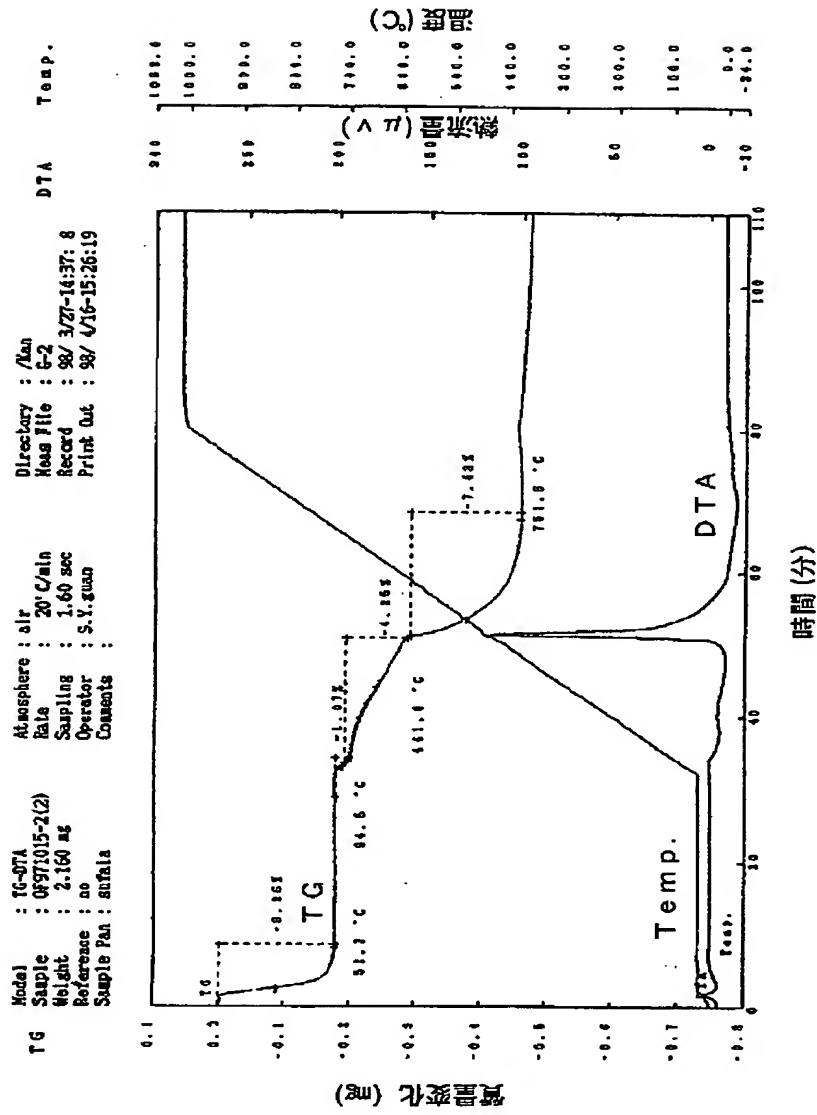


【図29】

図面代用写真



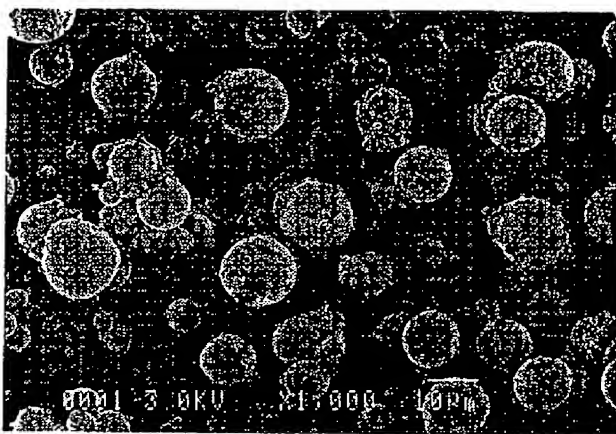
【図26】



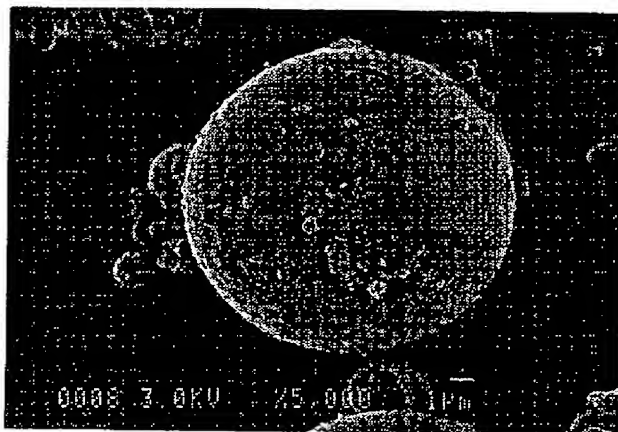
【図27】

図面代用写真

(a)

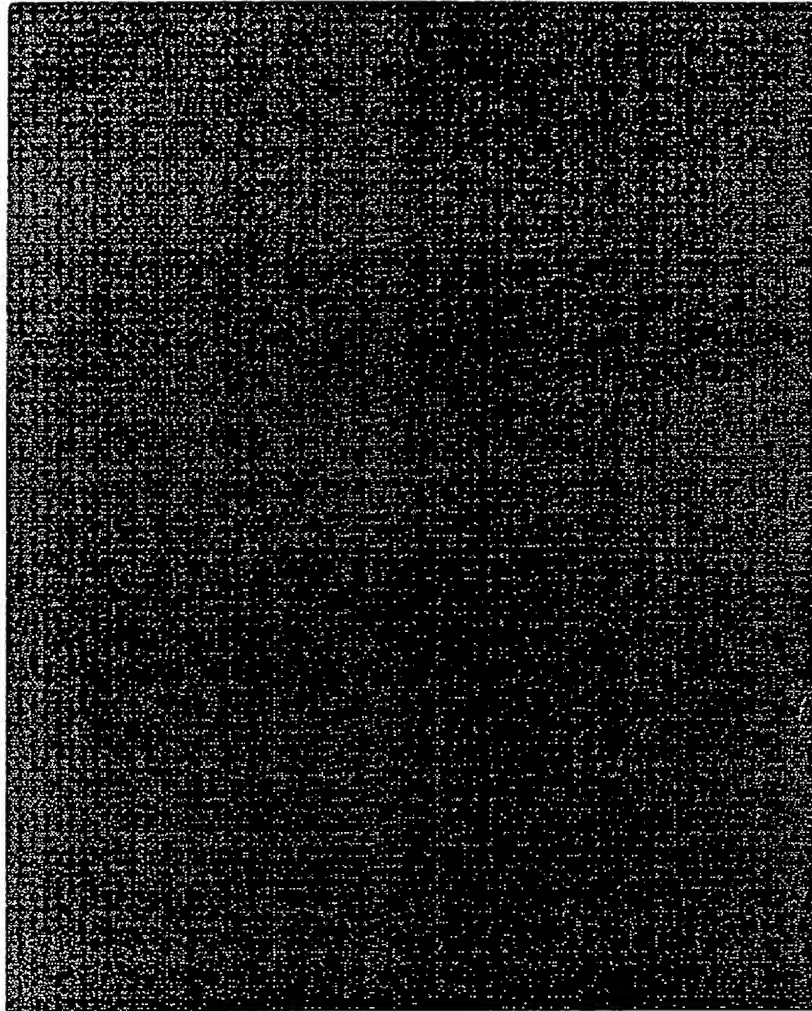


(b)



【図28】

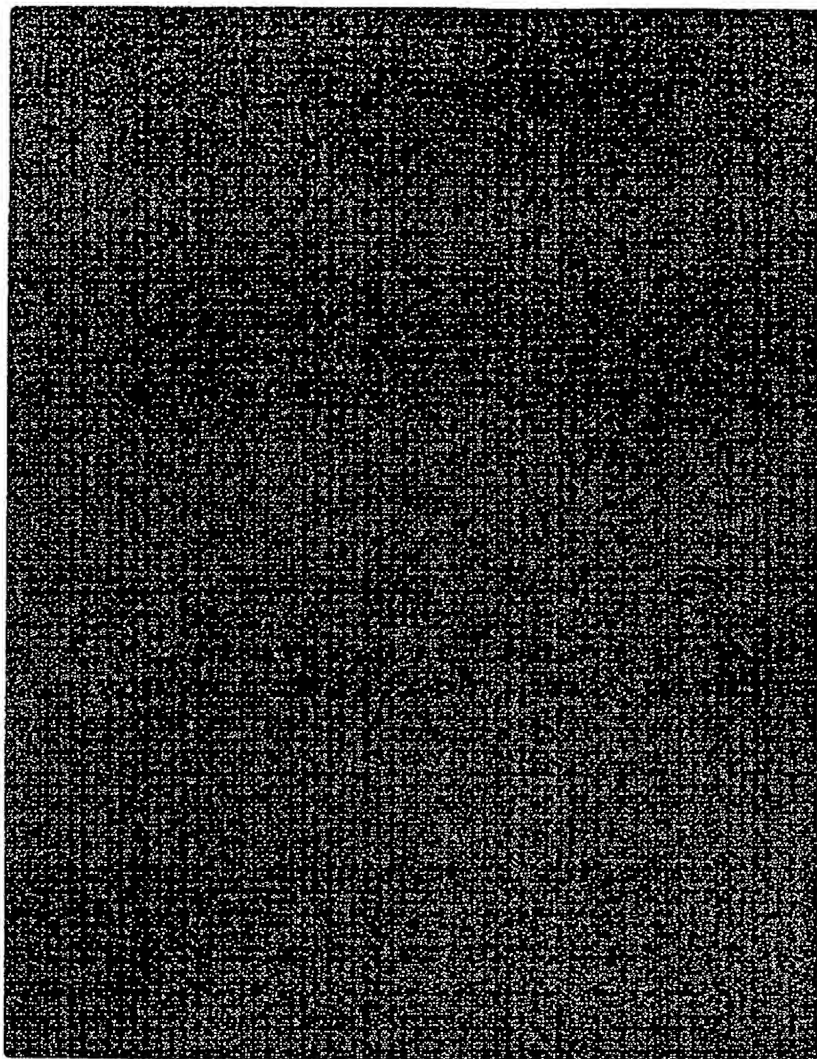
図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

【図30】

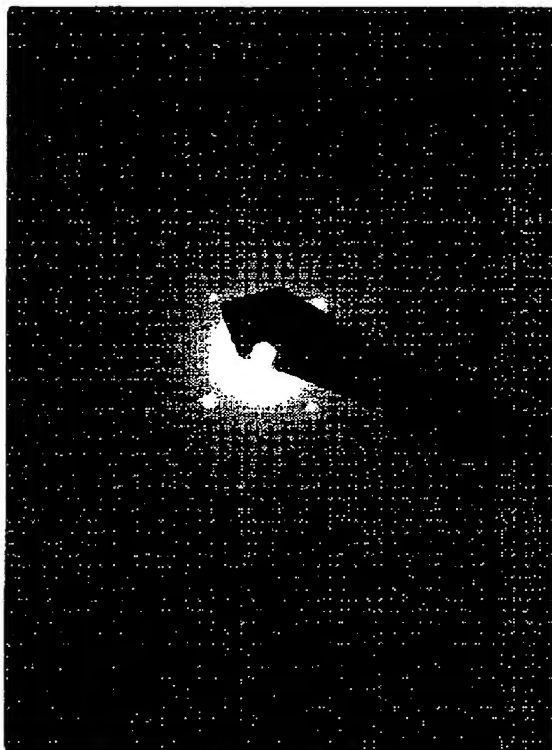
図面代用写真



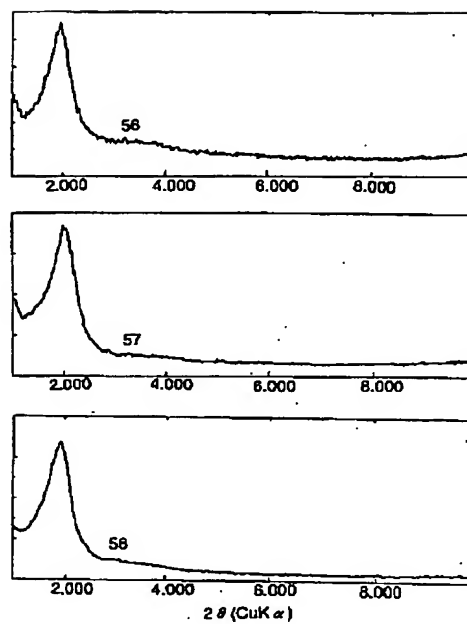
BEST AVAILABLE COPY

【図31】

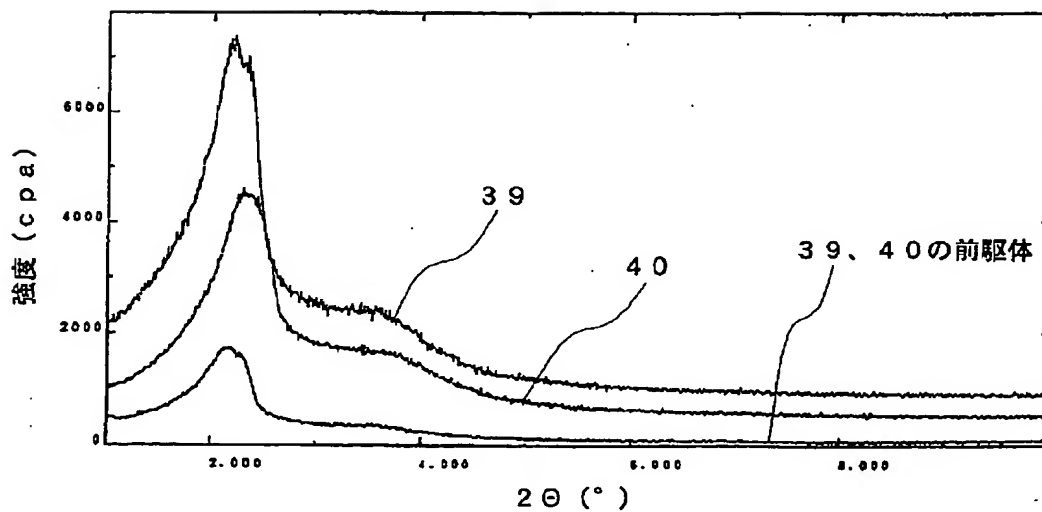
図面代用写真



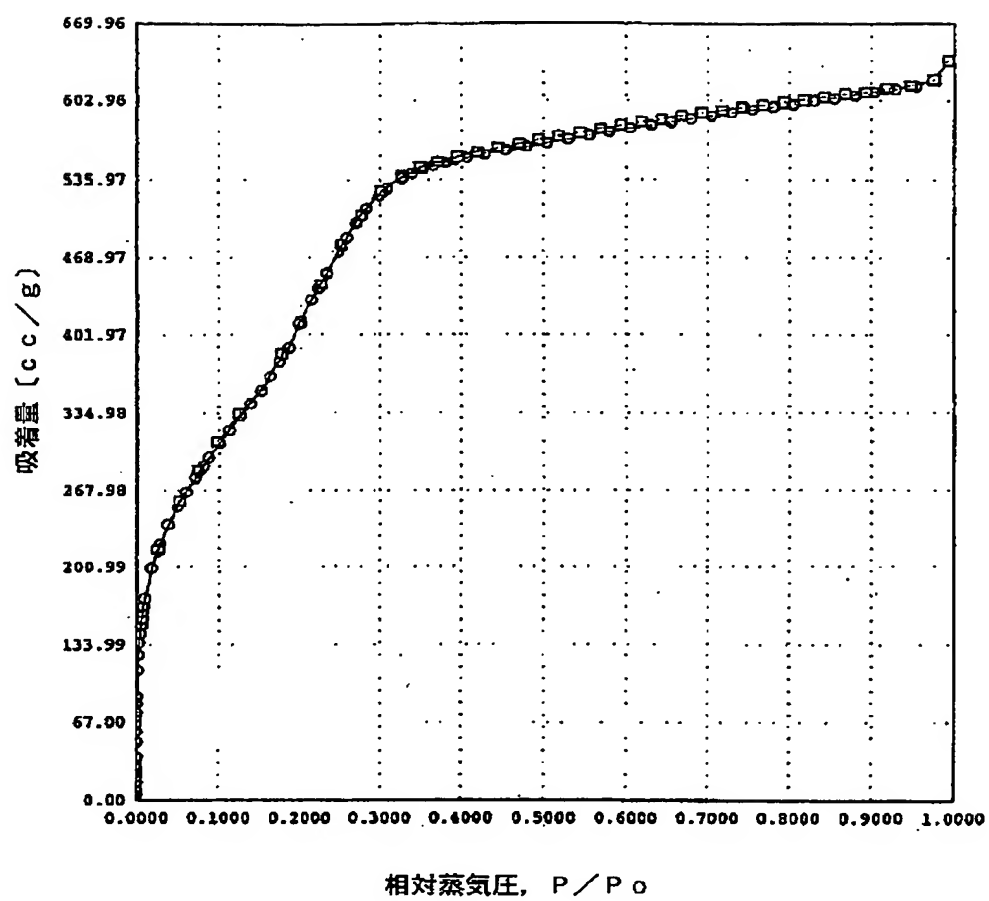
【図48】



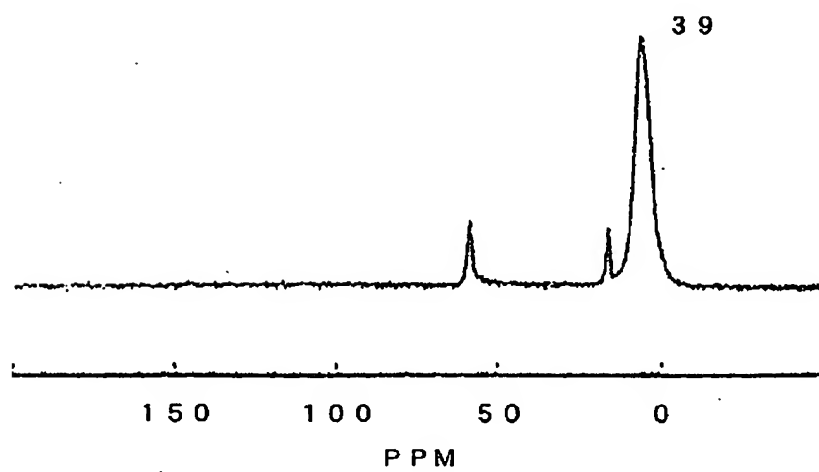
【図32】



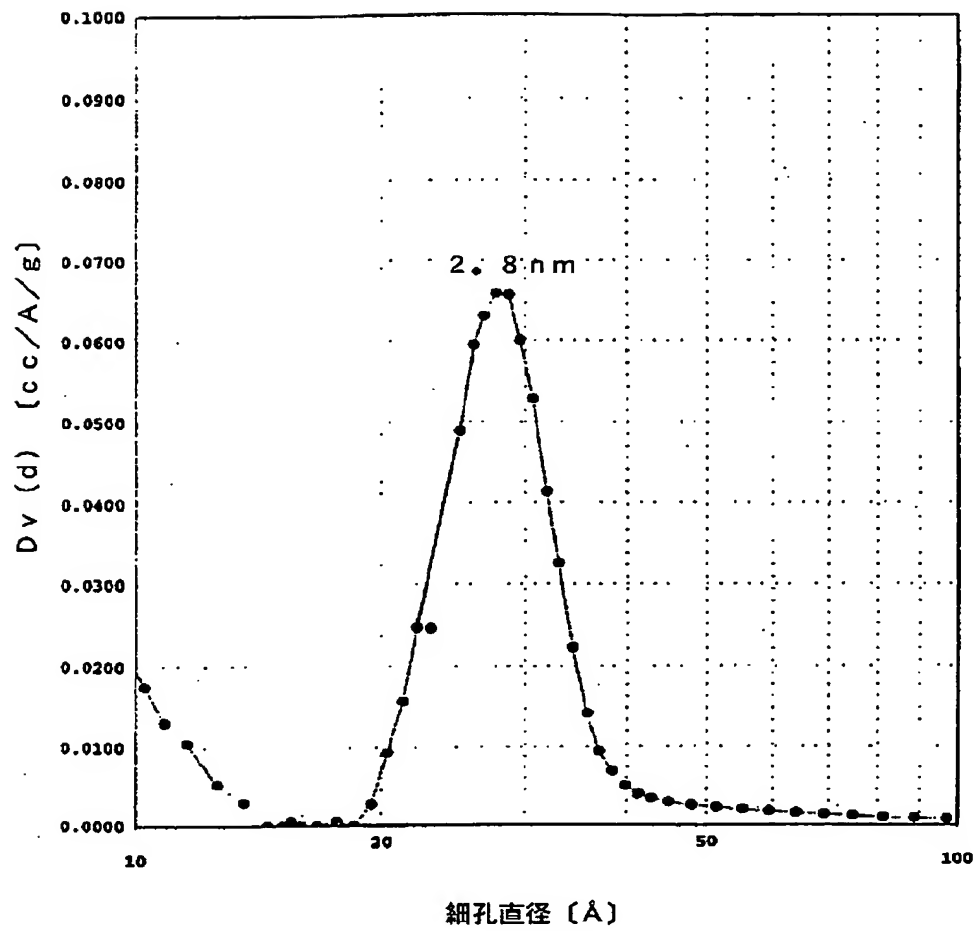
【図33】



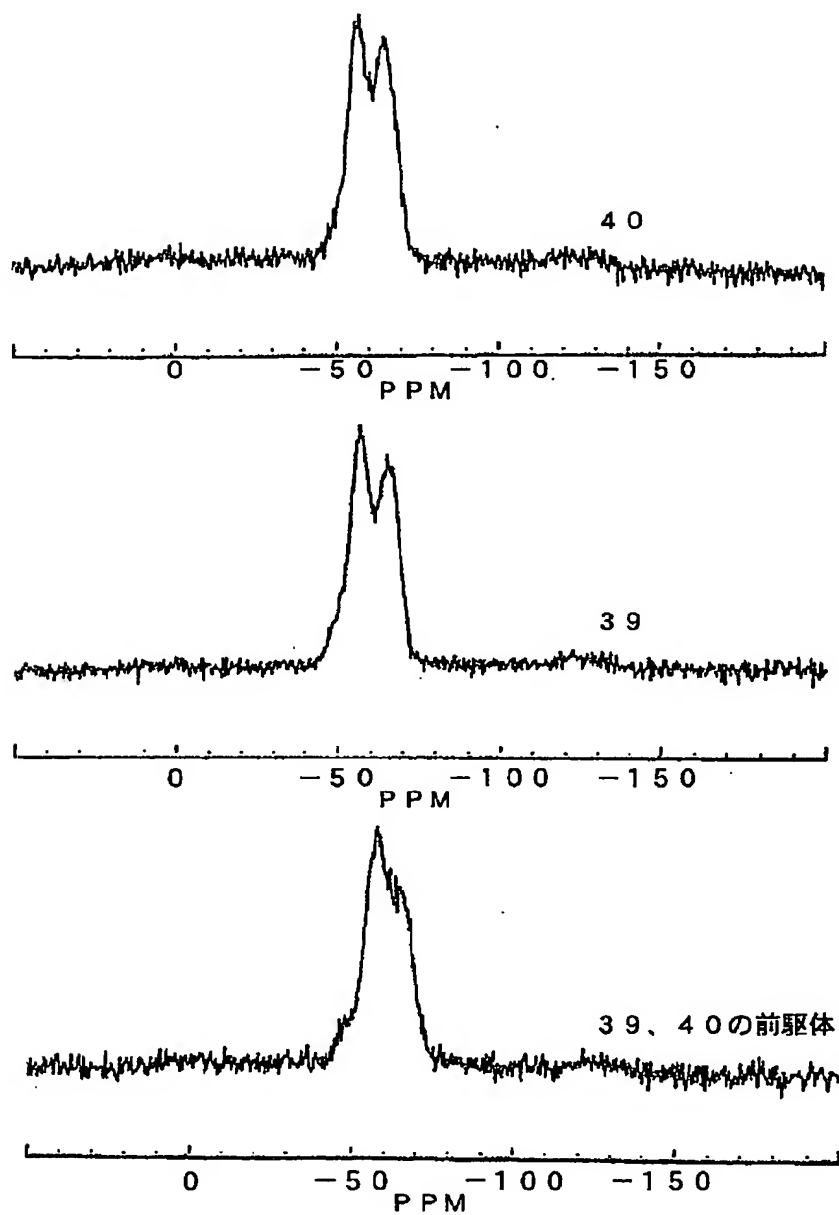
【図35】



【図34】

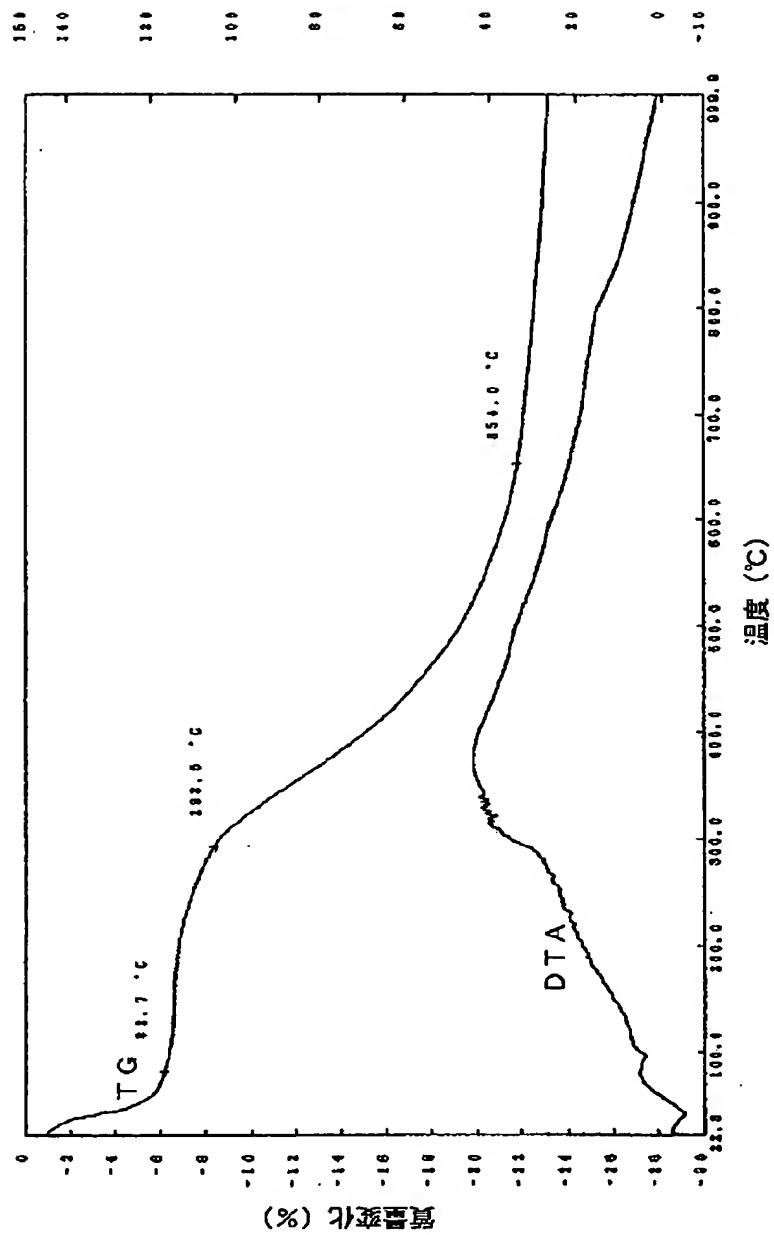


【図36】

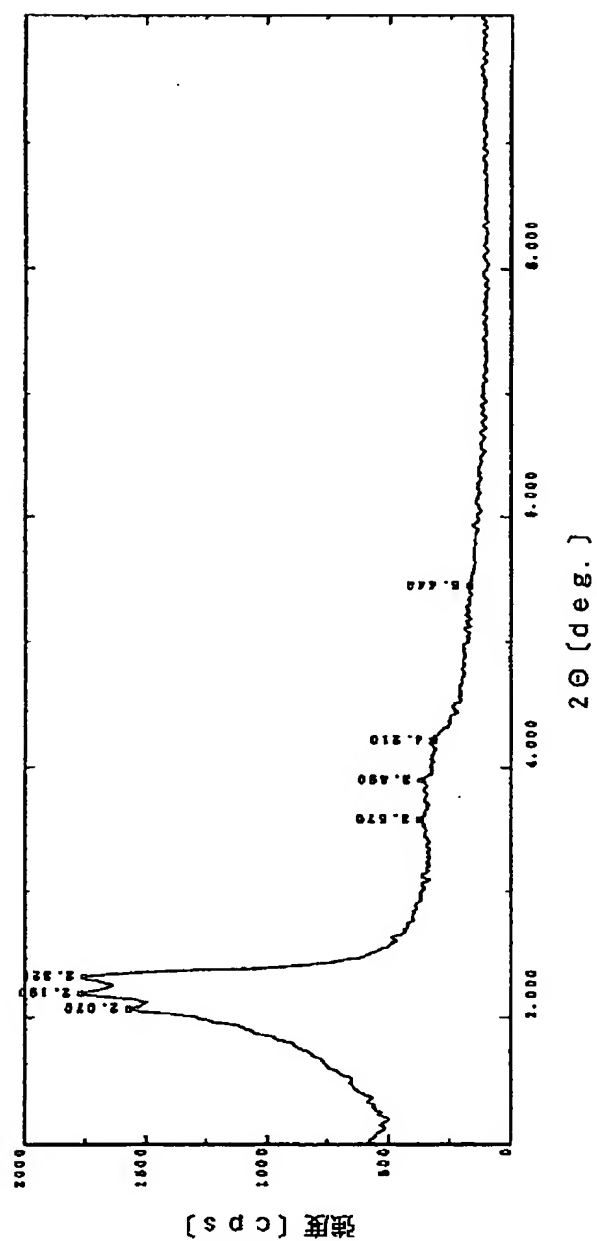


【図37】

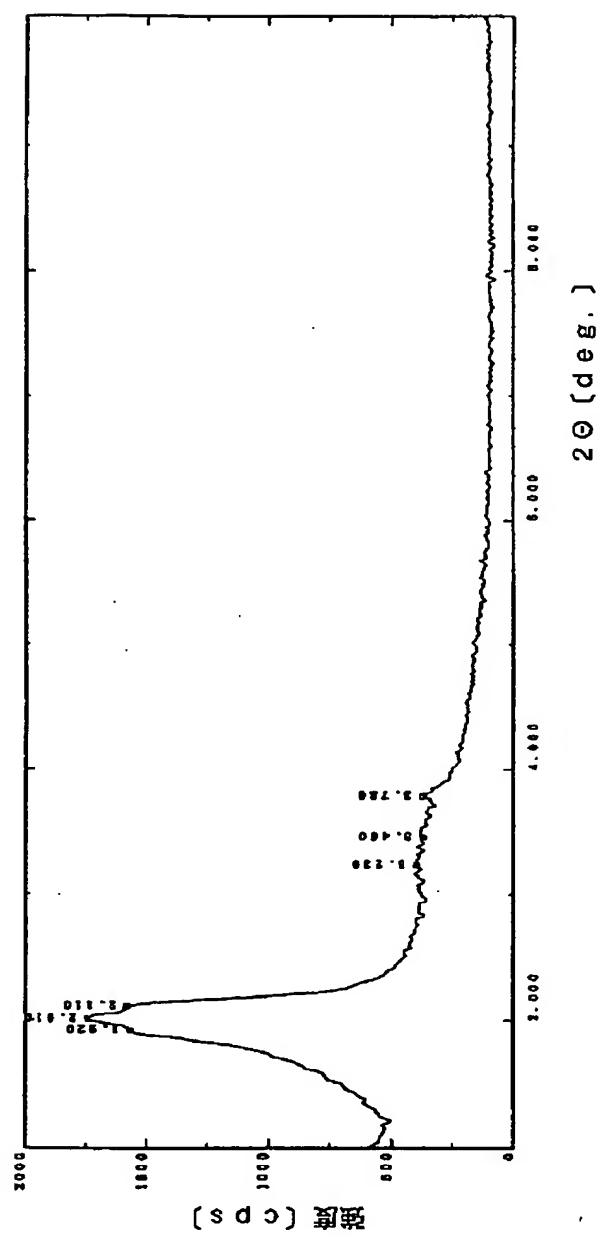
(A) 重量変化



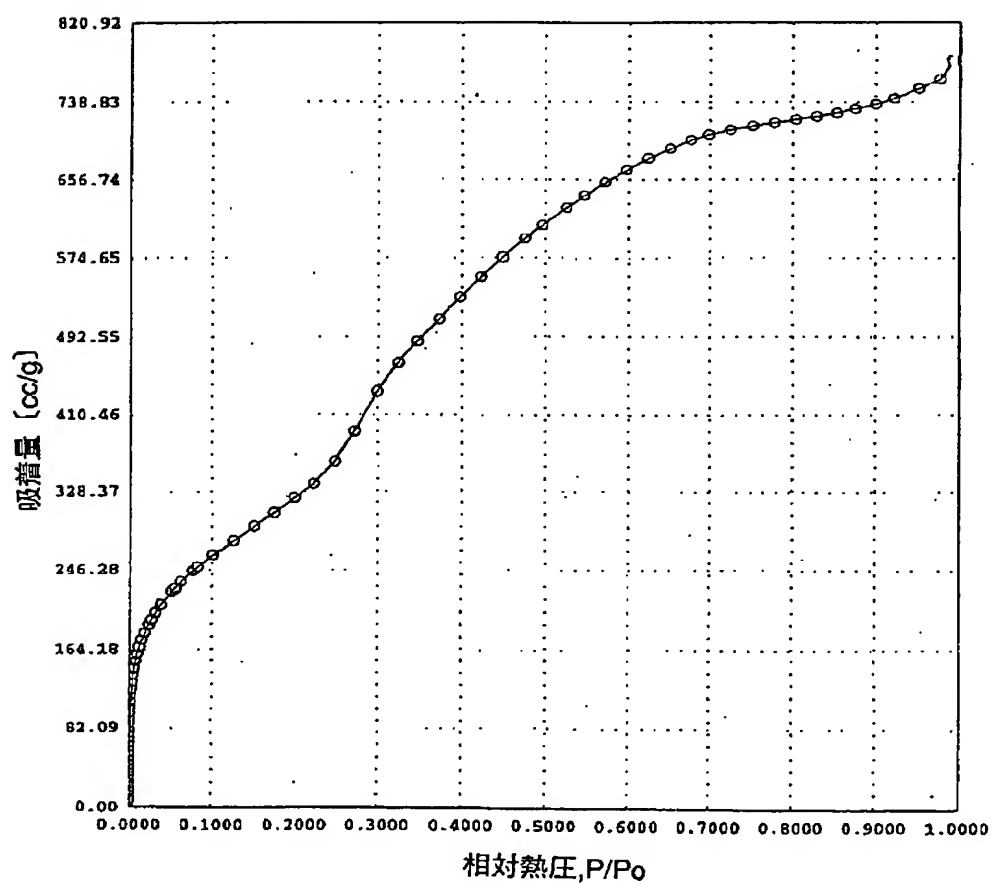
【図38】



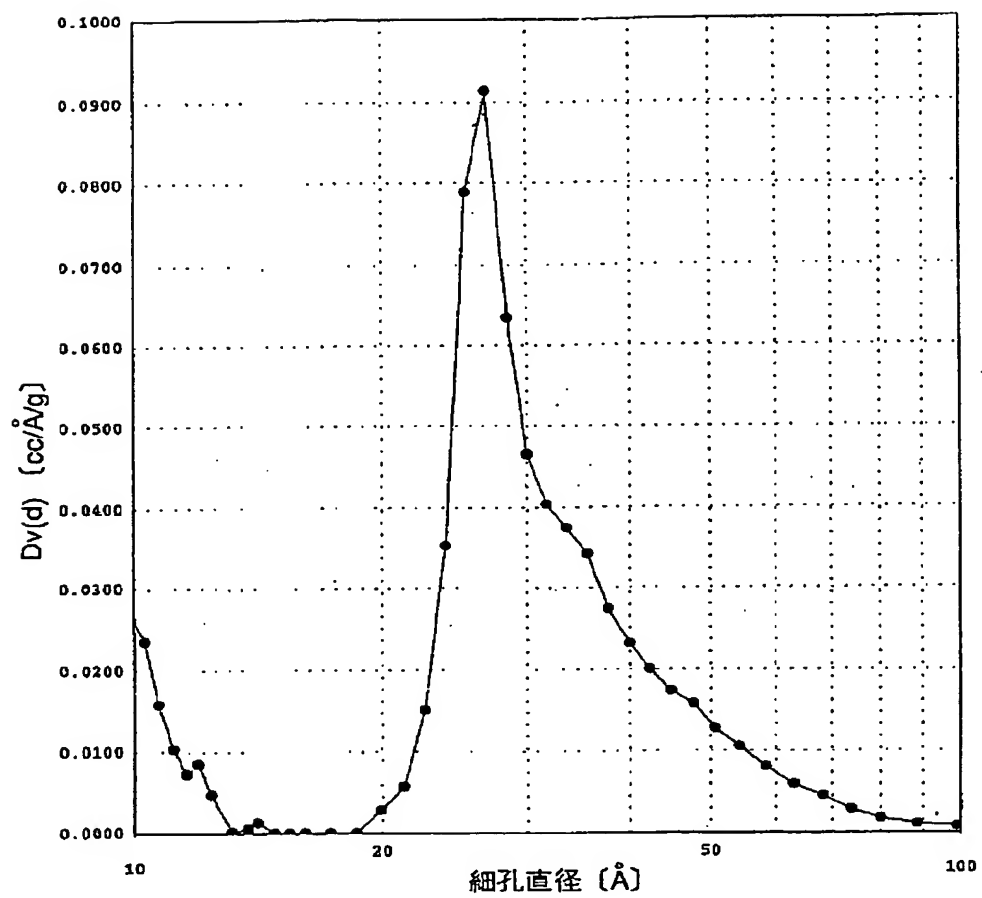
【図39】



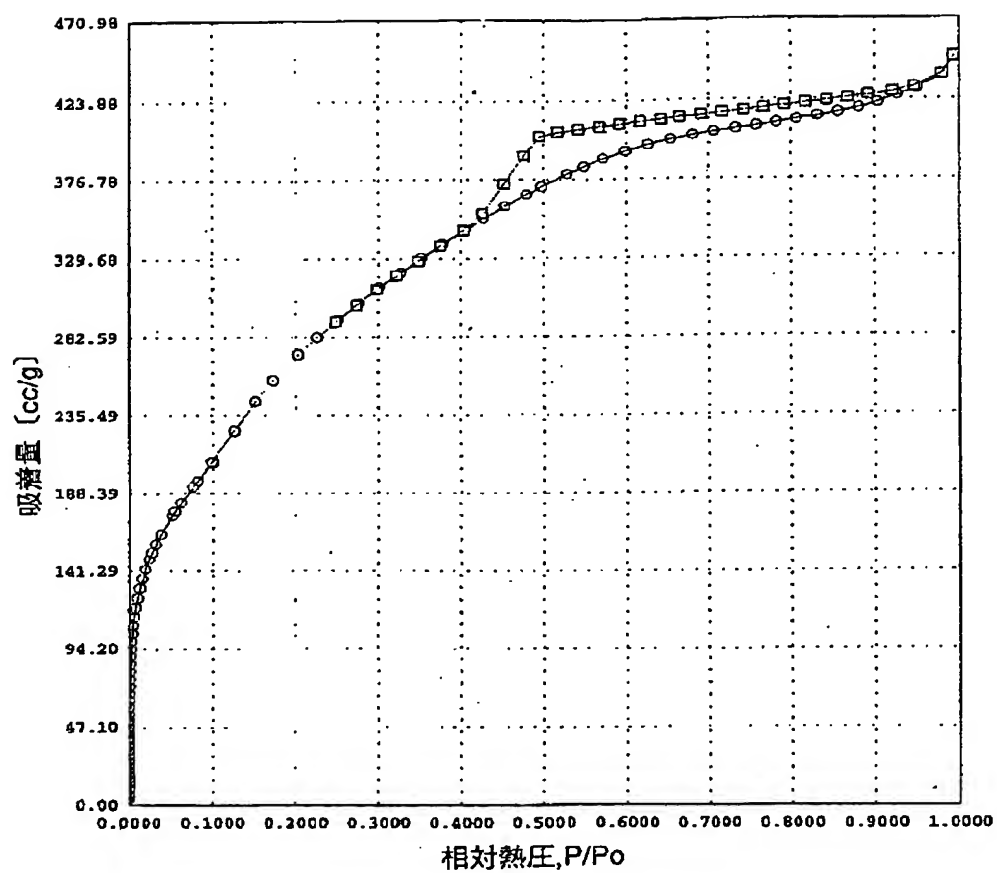
【図43】



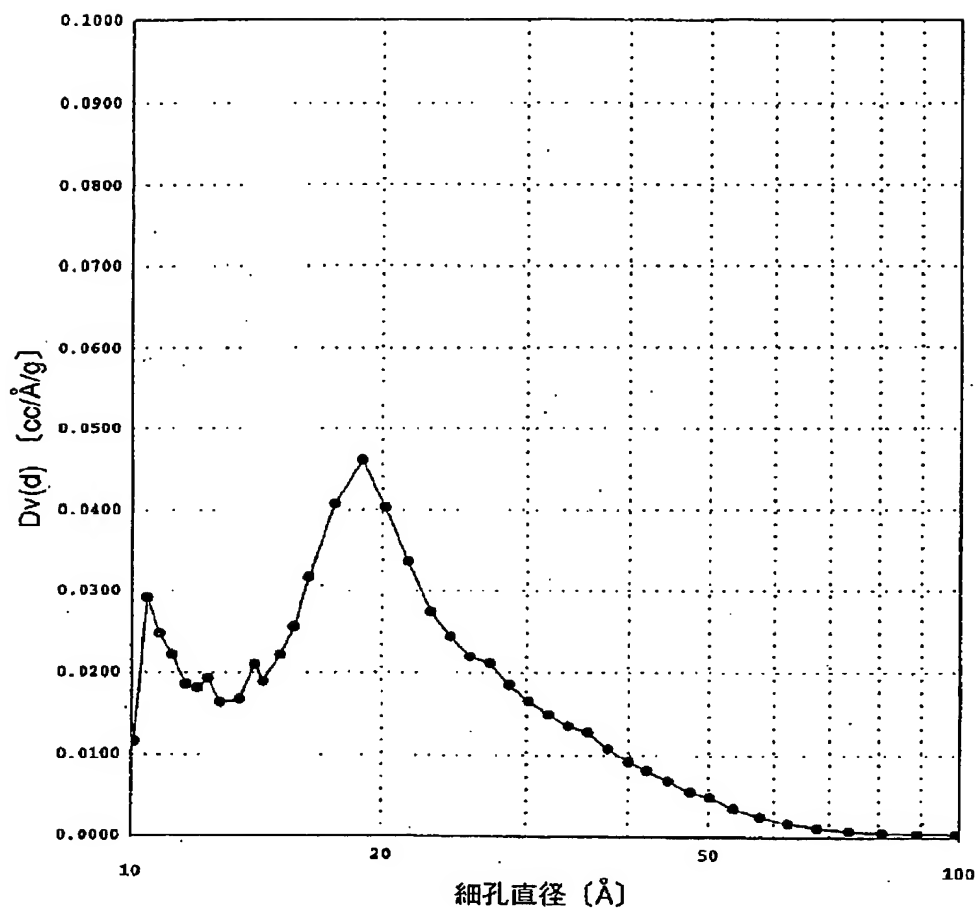
【図44】



【図45】



【図46】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 G 79/00

// C 0 9 K 3/00

識別記号

F I

C 0 8 G 79/00

C 0 9 K 3/00

テーマコード(参考)

4 J 0 3 5

L

(72)発明者 福嶋 喜章

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4F074 AA92 AA92E AA92H AA94
AA94E AA94H BC01 BC02
BC03 BC04 CC04Y DA03
DA14 DA43 DA59
4G066 AA10D AA13D AA34D AA61B
AB06D AB09D AB18A BA22
BA24 BA25 BA26 BA31 BA50
FA11 FA14 FA21
4G069 AA08 BA27A BA27B BD05B
BD12B BE32B BE33A BE33B
DA05 EA18 EB01 FB77
4G073 BA81 BB15 BB40 BC02 BD11
UA01
4J030 CC10 CC12 CC15 CC16 CC17
CC24 CC30 CD11 CE02 CF09
CG19 CG29
4J035 HA01 HA02 HB02 LA03 LB20